

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-169330

(43)Date of publication of application : 14.06.2002

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 5/05

G03G 5/147

G03G 9/08

(21)Application number : 2000-364853

(22)Date of filing : 30.11.2000

(71)Applicant : KONICA CORP

(72)Inventor : YAMANE KENJI
OMURA TAKESHI
OSHIBA TOMOMI
KOBAYASHI YOSHIAKI
TADOKORO HAJIME
MORITA HIDEAKI

(54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC LATENT IMAGE, ITS PRODUCING METHOD, IMAGE FORMING METHOD AND IMAGE FORMING DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide toner for developing an electrostatic latent image by which the fluctuation of image density caused by temperature and humidity environment at the time of using is eliminated by preventing the wear of a cleaning blade and image blur or the like caused by toner's coming off or toner's adhering to the surface of a photoreceptor at the time of leaning, and to provide its producing method, an image forming method or an image forming device using the same.

SOLUTION: The toner for developing an electrostatic latent image in which toner particles are obtained by forming particles in a water medium is provided and the toner incorporates fatty acid calcium salt as an additive.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2002-169330

(P 2002-169330A)

(43) 公開日 平成14年6月14日 (2002. 6. 14)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テーマコード (参考)		
G 0 3 G	9/087	G 0 3 G	5/05	1 0 1	2H005
	5/05		5/147	5 0 2	2H068
	5/147		9/08		
	9/08			3 7 2	
	3 7 2			3 7 4	
審査請求 未請求 請求項の数 2 1		OL	(全 2 5 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2000-364853 (P2000-364853)

(22) 出願日 平成12年11月30日 (2000. 11. 30)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 山根 健二

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式
会社内

(72) 発明者 大村 健

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式
会社内

(72) 発明者 大柴 知美

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式
会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電潜像現像用トナーとその製造方法、画像形成方法及び画像形成装置

(57) 【要約】

【課題】 クリーニングブレードの摩耗、クリーニング時の感光体面でのトナーすり抜け或いはトナー固着による画像ボケ等を無くし、使用時の温湿度環境による画像濃度の変動を無くした静電潜像現像用トナーとその製造方法及びそれを用いた画像形成方法或いは画像形成装置を提供する。

【解決手段】 トナー粒子が水系媒体中に粒子を形成して得られた電潜像現像用トナーであって、該トナーが脂肪酸カルシウム塩を外部添加剤として含有することを特徴とする静電潜像現像用トナー。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 トナー粒子が水系媒体中に粒子を形成して得られた静電潜像現像用トナーであって、該トナーが脂肪酸カルシウム塩を外部添加剤として含有することを特徴とする静電潜像現像用トナー。

【請求項 2】 前記脂肪酸カルシウム塩の含水分量が 0.1～2.5 質量%、遊離脂肪酸量が 0.01～0.7 質量%であることを特徴とする請求項 1 記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項 3】 前記脂肪酸カルシウム塩が、ステアリン酸カルシウムであることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項 4】 少なくとも樹脂粒子を水系媒体中で凝集、融着させて得られることを特徴とする請求項 1～3 の何れか 1 項記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項 5】 前記トナーが、平均粒径 0.1～5.0 μm の有機微粒子の表面に、一次平均粒径が 5～100 nm の無機微粒子が固着された無機/有機複合微粒子を外部添加剤として含有することを特徴とする請求項 1～4 の何れか 1 項記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項 6】 トナーの個数平均粒径が 3～8 μm であり、形状係数の変動係数が 16% 以下で、個数粒度分布における個数変動係数が 27% 以下であることを特徴とする請求項 1～5 の何れか 1 項記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項 7】 トナーの個数平均粒径が 3～8 μm であり、形状係数が 1.0～1.6 の範囲にあるトナー粒子の割合が 65 個数% 以上であることを特徴とする請求項 1～5 の何れか 1 項記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項 8】 トナーの個数平均粒径が 3～8 μm であり、形状係数が 1.2～1.6 の範囲にあるトナー粒子の割合が 65 個数% 以上であることを特徴とする請求項 1～5 の何れか 1 項記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項 9】 トナーの個数平均粒径が 3～8 μm であり、角がないトナー粒子の割合が 50 個数% 以上であることを特徴とする請求項 1～5 の何れか 1 項記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項 10】 トナーの粒径を D (μm) とするとき、自然対数 $\ln D$ を横軸にとり、この横軸を 0.23 間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおける最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_1) と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_2) との和 (M) が 70% 以上であることを特徴とする請求項 1～5 の何れか 1 項記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項 11】 角がないトナーの割合が 50 個数% 以上であり、個数粒度分布における個数変動係数が 27% 以下であることを特徴とする請求項 1～5 の何れか 1 項記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項 12】 形状係数が 1.2～1.6 の範囲にあるトナー粒子の割合が 65 個数% 以上であり、形状係数の変動係数が 16% 以下であるトナー粒子であることを特徴とする請求項 1～5 の何れか 1 項記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項 13】 前記トナーが多段重合法により得られる複合樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析、凝集、融着して得られるトナーであり、前記複合樹脂粒子の最外層以外の領域に離型剤が含有されているトナーを用いることを特徴とする請求項 1～12 の何れか 1 項記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項 14】 ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) のピークまたはショルダーが少なくとも 100,000～1,000,000 と、1,000～50,000 に存在するトナー樹脂を用いることを特徴とする請求項 1～13 の何れか 1 項記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項 15】 ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) のピークまたはショルダーが少なくとも 100,000～1,000,000 と、25,000～100,000 と、1,000～25,000 に存在するトナー樹脂を用いることを特徴とする請求項 1～13 の何れか 1 項記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項 16】 樹脂と離型剤と着色剤を含有し、破砕強度指数が 0.1～0.8 であることを特徴とする請求項 1～15 の何れか 1 項記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項 17】 有機感光体上に形成された静電潜像をトナーを含有する現像剤により現像し、該現像により顕像化されたトナー像を有機感光体から転写材に転写した後、有機感光体上に残留したトナーを除去するクリーニング装置を有する画像形成装置において、該トナーが請求項 1～16 の何れか 1 項記載の静電潜像現像用トナーを使用することを特徴とする画像形成装置。

【請求項 18】 有機感光体が導電性支持体上に感光層を設けて成る構成を有し、且つ該感光層の表面層が平均分子量 4 万以上のポリカーボネートを含有することを特徴とする請求項 17 記載の画像形成装置。

【請求項 19】 有機感光体上に形成された静電潜像をトナーを含有する現像剤により現像し、該現像により顕像化されたトナー像を有機感光体から転写材に転写した後、有機感光体上に残留したトナーを除去するクリーニング手段を有する画像形成方法において、請求項 1～16 の何れか 1 項記載のトナーを使用することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 20】 有機感光体が導電性支持体上に感光層を設けて成る構成を有し、且つ該感光層の表面層が平均分子量 4 万以上のポリカーボネートを含有することを特徴とする請求項 19 記載の画像形成方法。

【請求項 21】 少なくともトナー粒子は水系媒体中に粒子を形成して造り、該粒子を乾燥後に脂肪酸カルシウ

ム塩粒子を0.005~0.3質量%外部添加すること
を特徴とする静電潜像現像用トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、静電潜像現像用トナーとその製造方法及びそれを用いた画像形成方法或いは画像形成装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】今日、高速高画質を要求される複写機、プリンターにおいては、殆どの場合、静電潜像現像用トナーを用いた電子写真方式にて画像形成を行っている。

【0003】これは、電子写真方式が高画質画像を高速で形成でき、長期使用にも耐える安定性を有しているためであるが、近年その要求水準がどんどん上がっているため、現在でも技術改良研究が盛んに行われている。

【0004】その中で大きなテーマとして取り上げられているのが、長期間の繰り返し使用や使用時の環境変化に強く、より安定性のある画像形成方法の追求である。このためには、電子写真感光体（単に感光体ということもある）及びその周囲にあり感光体に作用して画像形成に係わる各要素の耐久性を総合的に向上させる必要がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記要求に応えるためになされたものである。即ち、本発明の目的は、繰り返し使用時における感光体自体及びそれに作用する静電潜像現像用トナーやクリーニング装置の耐久性を上げる方法を提供することにある。より具体的にはクリーニングブレードの摩耗、クリーニング時の感光体面でのトナーすり抜け或いはトナー固着による画像ボケ等を無くし、使用時の温湿度環境による画像濃度の変動を無くした静電潜像現像用トナーとその製造方法及びそれを用いた画像形成方法或いは画像形成装置を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の発明者等は、鋭意検討した結果、本発明の目的は下記構成を採ることにより達成される。

【0007】〔1〕 トナー粒子が水系媒体中に粒子を形成して得られた静電潜像現像用トナーであって、該トナーが脂肪酸カルシウム塩を外部添加剤として含有することを特徴とする静電潜像現像用トナー。

【0008】〔2〕 前記脂肪酸カルシウム塩の含水量が0.1~2.5質量%、遊離脂肪酸量が0.01~0.7質量%であることを特徴とする〔1〕記載の静電潜像現像用トナー。

【0009】〔3〕 前記脂肪酸カルシウム塩が、ステアリン酸カルシウムであることを特徴とする〔1〕又は〔2〕記載の静電潜像現像用トナー。

【0010】〔4〕 少なくとも樹脂粒子を水系媒体中

で凝集、融着させて得られることを特徴とする〔1〕~〔3〕の何れか1項記載の静電潜像現像用トナー。

【0011】〔5〕 前記トナーが、平均粒径0.1~5.0 μ mの有機微粒子の表面に、一次平均粒径が5~100nmの無機微粒子が固着された無機/有機複合微粒子を外部添加剤として含有することを特徴とする

〔1〕~〔4〕の何れか1項記載の静電潜像現像用トナー。

【0012】〔6〕 トナーの個数平均粒径が3~8 μ mであり、形状係数の変動係数が16%以下で、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であることを特徴とする〔1〕~〔5〕の何れか1項記載の静電潜像現像用トナー。

【0013】〔7〕 トナーの個数平均粒径が3~8 μ mであり、形状係数が1.0~1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であることを特徴とする〔1〕~〔5〕の何れか1項記載の静電潜像現像用トナー。

【0014】〔8〕 トナーの個数平均粒径が3~8 μ mであり、形状係数が1.2~1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であることを特徴とする〔1〕~〔5〕の何れか1項記載の静電潜像現像用トナー。

【0015】〔9〕 トナーの個数平均粒径が3~8 μ mであり、角がないトナー粒子の割合が50個数%以上であることを特徴とする〔1〕~〔5〕の何れか1項記載の静電潜像現像用トナー。

【0016】〔10〕 トナーの粒径をD(μ m)とすると、自然対数 $\ln D$ を横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおける最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m1)と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m2)との和(M)が70%以上であることを特徴とする〔1〕~〔5〕の何れか1項記載の静電潜像現像用トナー。

【0017】〔11〕 角がないトナーの割合が50個数%以上であり、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であることを特徴とする〔1〕~〔5〕の何れか1項記載の静電潜像現像用トナー。

【0018】〔12〕 形状係数が1.2~1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であり、形状係数の変動係数が16%以下であるトナー粒子であることを特徴とする〔1〕~〔5〕の何れか1項記載の静電潜像現像用トナー。

【0019】〔13〕 前記トナーが多段重合法により得られる複合樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析、凝集、融着して得られるトナーであり、前記複合樹脂粒子の最外層以外の領域に離型剤が含有されているトナーを用いることを特徴とする〔1〕~〔12〕の何れか1項記載の静電潜像現像用トナー。

【0020】〔14〕 ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）のピークまたはショルダーが少なくとも100,000～1,000,000と、1,000～50,000に存在するトナー樹脂を用いることを特徴とする〔1〕～〔13〕の何れか1項記載の静電潜像現像用トナー。

【0021】〔15〕 ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）のピークまたはショルダーが少なくとも100,000～1,000,000と、25,000～100,000と、1,000～25,000 10 に存在するトナー樹脂を用いることを特徴とする〔1〕～〔13〕の何れか1項記載の静電潜像現像用トナー。

【0022】〔16〕 樹脂と離型剤と着色剤を含有し、破砕強度指数が0.1～0.8であることを特徴とする〔1〕～〔15〕の何れか1項記載の静電潜像現像用トナー。

【0023】〔17〕 有機感光体上に形成された静電潜像をトナーを含有する現像剤により現像し、該現像により顕像化されたトナー像を有機感光体から転写材に転写した後、有機感光体上に残留したトナーを除去するク 20 リーニング装置を有する画像形成装置において、該トナーが〔1〕～〔16〕の何れか1項記載の静電潜像現像用トナーを使用することを特徴とする画像形成装置。

【0024】〔18〕 有機感光体が導電性支持体上に感光層を設けて成る構成を有し、且つ該感光層の表面層が平均分子量4万以上のポリカーボネートを含有することを特徴とする〔17〕記載の画像形成装置。

【0025】〔19〕 有機感光体上に形成された静電潜像をトナーを含有する現像剤により現像し、該現像により顕像化されたトナー像を有機感光体から転写材に転 30 写した後、有機感光体上に残留したトナーを除去するクリーニング手段を有する画像形成方法において、〔1〕～〔16〕の何れか1項記載のトナーを使用することを特徴とする画像形成方法。

【0026】〔20〕 有機感光体が導電性支持体上に感光層を設けて成る構成を有し、且つ該感光層の表面層が平均分子量4万以上のポリカーボネートを含有することを特徴とする〔19〕記載の画像形成方法。

【0027】〔21〕 少なくともトナー粒子は水系媒体中に粒子を形成して造り、該粒子を乾燥後に脂肪酸カルシウム塩粒子を0.005～0.3質量％外部添加することを特徴とする静電潜像現像用トナーの製造方法。

【0028】本発明に用いられる脂肪酸カルシウムとは、具体的には下記の如きものである。

【0029】ウンデシル酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、トリデシル酸カルシウム、ドデシル酸カルシウム、ミリスチン酸カルシウム、パルミチン酸カルシウム、ペンタデシル酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、ベヘン酸カルシウム、ヘプタデシル酸カルシウム、アラキ 50 ン酸カルシウム、モンタン酸カルシウム、オレイ

ン酸カルシウム、リノール酸カルシウム、アラキドン酸カルシウム、ベヘン酸カルシウム等の長鎖脂肪酸カルシウムがあげられる。脂肪酸成分は、単一であっても数種混合された脂肪酸であってもよいが、これらの中でステアリン酸カルシウムが特に好ましい。外部添加量としてはトナー質量の0.005～0.3質量％が好ましい。

【0030】製造方法としては、①脂肪酸と酸化カルシウムまたは水酸化カルシウムを、生成する脂肪酸カルシウム塩の融点以上の温度で熔融反応させる熔融法、②脂肪酸と酸化カルシウムまたは水酸化カルシウムのスラリーを、生成する脂肪酸カルシウム塩の融点以下で半熔融させる半熔融法、③脂肪酸ナトリウム塩の水溶液に無機金属塩の水溶液を加え、ナトリウムをカルシウムで置換する複分解法等のいずれを用いてもよい。

【0031】脂肪酸カルシウムの場合含有される好ましい水分量、遊離脂肪酸量については、ほぼ下記の如くである。

【0032】脂肪酸カルシウムの水分量は、帯電の湿度安定性を高める観点から0.1～2.5質量％が好ましく、0.3～1.2質量％が特に好ましい。遊離脂肪酸量は0.01～0.7質量％が好ましく、0.05～0.5質量％が特に好ましい。0.5質量％より多くては、キャリアや現像剤担持体（現像ロール表面）などの帯電部材を汚染する可能性があり、0.05質量％より少ないと、むしろブレード摩耗が増加する傾向があり、クリーニングブレードの寿命を縮める可能性がある。

【0033】尚、脂肪酸カルシウムに含有される水分量、遊離脂肪酸量の測定方法については、下記の如く行った。

【0034】1) 水分量の測定

水分量の測定方法は、カールフィッシャー法を用いて行う。

【0035】具体的な測定方法を示すと、平沼微量水分測定器（AQ S-712：平沼産業製）を用いて、下記条件で測定する方法を挙げることが出来る。

【0036】試料加熱温度：110℃

試料加熱時間：1分

窒素ガス流量：150ml/分

2) 遊離脂肪酸の測定

試料1gを精秤し、エタノールとエチルエーテルの1：1混合液に溶解し、フェノールフタレインを指示薬として、水酸化カリウム水溶液で中和滴定して、遊離脂肪酸の含有量をステアリン酸の質量百分率で表した。

【0037】又、本発明では、トナーの外添剤として、研磨剤粒子としての無機／有機複合微粒子が好ましく用いられる。無機／有機複合微粒子は、形状が球形であり、表面は硬度の堅い無機微粉末であり、核部は比較的弾性のある有機微粒子を使用するため、感光体の摩耗を促進することなく、また感光体やクリーニングブレードに傷を発生することなく、安定したクリーニング性を発

揮する。

【0038】無機／有機複合微粒子を構成する無機微粒子の一次平均粒径は、クリーニング性、研磨性、耐フィルミグ性を向上させる観点から、5～100nmが好ましい。なお、無機微粒子の一次平均粒径は、走査型電子顕微鏡により観察して、画像解析により測定される個数基準の平均粒径をいう。

【0039】無機微粒子の構成材料としては、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化タングステン、酸化アンチモン、酸化銅、酸化テルル、酸化マンガン、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸マグネシウム、窒化ケイ素、窒化炭素等が用いられる。

【0040】無機／有機複合微粒子を構成する有機微粒子は、アクリル酸系重合体、スチレン系重合体、スチレン－アクリル酸共重合体等からなる樹脂粒子であることが好ましい。

【0041】有機微粒子を構成するアクリル酸系重合体としては、アクリル酸もしくはアクリル酸エステル、メタクリル酸もしくはメタクリル酸エステルから選ばれる単量体を重合して得られる単独重合体あるいは共重合体である。かかるアクリル酸系重合体を得るために用いられるアクリル酸系単量体としては、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n－ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n－オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2－エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2－クロロエチル、アクリル酸フェニル、 α －クロロアクリル酸メチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n－ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n－オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2－エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等が挙げられる。上記アクリル酸系単量体の1種または2種以上からアクリル酸系重合体を得られるが、本発明においては、必要に応じてその他の単量体が1種または2種以上共重合されたものであってもよい。この場合には、単量体組成物においてアクリル酸系単量体を50質量%以上の割合で用いることが好ましい。

【0042】有機微粒子を構成するスチレン酸系重合体を得るために用いられるスチレン酸系単量体としては、スチレン、o－メチルスチレン、m－メチルスチレン、p－メチルスチレン、 α －メチルスチレン、p－エチルスチレン、2，4－ジメチルスチレン、p－n－ブチルスチレン、p－tert－ブチルスチレン、p－n－ヘキシルスチレン、p－n－オクチルスチレン、p－n－ノニルスチレン、p－n－デシルスチレン、p－n－ド

デシルスチレン、p－メトキシスチレン、p－フェニルスチレン、p－クロルスチレン、3，4－ジクロルスチレン等が挙げられる。上記スチレン系単量体の1種または2種以上からスチレン系重合体を得られるが、本発明においては、必要に応じてその他の単量体が1種または2種以上共重合されたものであってもよい。この場合には、単量体組成物においてスチレン系単量体を50質量%以上の割合で用いることが好ましい。

【0043】有機微粒子を構成するスチレン－アクリル酸系共重合体は、上記アクリル酸系単量体の1種または2種以上と上記スチレン系単量体の1種または2種以上とにより得られるが、必要に応じてその他の単量体が1種または2種以上共重合されたものであってもよい。この場合には、単量体組成物において、アクリル酸系単量体およびスチレン系単量体の合計が50質量%以上の割合で用いることが好ましい。

【0044】前記その他の単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル系化合物、酢酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン等のビニルケトン類、ブタジエン、イソプレン等のジエン類、マレイン酸、フマル酸等の不飽和カルボン酸類、その他が挙げられる。

【0045】無機／有機複合微粒子を構成する有機微粒子の平均粒径は、クリーニング性の向上、摩擦帯電性の安定性の観点から0.1～5.0 μ mが好ましく、特に0.2～3.0 μ mが好ましい。なお、有機微粒子の平均粒径は、湿式分散機を備えたレーザ回折式粒度分布測定装置「ヘロス（HELOS）」（シンパテック（SYMPATEC）社製）により測定される体積基準の平均粒径をいう。ただし、測定前に、有機微粒子数10mgを界面活性剤と共に水50mlに分散させ、その後超音波ホモジナイザー（出力150W）で発熱による再凝集に注意しながら1～10分間分散させる前処理を行った。

【0046】無機／有機複合微粒子は、有機微粒子の表面に、上記特定処理化合物で処理された無機微粒子が固着されて構成される。ここで固着とは、無機微粒子が有機微粒子に単に静電気力により付着しているのではなく、無機微粒子の有機微粒子中に埋め込まれた部分の長さが5～95%である状態をいう。このような状態は、透過電子顕微鏡または通常の電子顕微鏡により無機／有機複合微粒子の表面を観察することにより確認することができる。無機微粒子を有機微粒子の表面に固着させるに際しては、まず有機微粒子を球形化し、その後に無機微粒子を有機微粒子の表面に固着させるのが好ましい。これは、有機微粒子が球形であると、無機微粒子が均一に固着されるようになって、無機微粒子の遊離が有効に防止されるからである。有機微粒子を球形化する手段と

しては、有機微粒子を熱によって一旦溶解し、その後噴霧造粒を行う方法、熱溶解した有機微粒子を水中にジェットで放出して球形化する方法、懸濁重合法あるいは乳化重合法によって球形の有機微粒子を合成する方法等が挙げられる。

【0047】有機微粒子の表面に無機微粒子を固着する手段としては、有機微粒子と無機微粒子とを混合し、その後熱を加える方法、有機微粒子の表面に無機微粒子を機械的に固着するいわゆるメカノケミカル法等が用いられる。具体的には、有機微粒子と無機微粒子とを混合し、ヘンシェルミキサー、V型混合機、タービュラーミキサー等により攪拌混合を行い、有機微粒子の表面に静電気力により無機微粒子を付着させ、次いで表面に無機微粒子が付着した有機微粒子をニロアトマイザー、スプレードライヤー等の熱処理装置に導入し、熱を加えて有機微粒子の表面を軟化させて当該表面に無機微粒子を固着させる方法、有機微粒子の表面に静電気力により無機微粒子を付着させた後に、衝撃式粉碎機を改造した機械的エネルギーを付与することのできる装置、例えばオン

グミル、自由ミル、ハイブリダイザー等の装置を使用して有機微粒子の表面に無機微粒子を固着させる方法等が用いられる。

【0048】無機／有機複合微粒子を得るに際して、有機微粒子に対する無機微粒子の配合量は、有機微粒子の表面を均一に覆うことができる量であればよい。具体的には、無機微粒子の比重によって異なるが、有機微粒子に対して、通常5～100質量%、好ましくは5～80質量%の割合で無機微粒子を使用する。無機微粒子の割合が過小であるとクリーニング性が低下しやすく、逆に無機微粒子の割合が過大であると無機微粒子が遊離しやすくなる。

【0049】以上の無機／有機複合微粒子は着色粒子に添加混合されてトナーが構成されるが、無機／有機複合微粒子の配合割合は、クリーニング性の向上、摩擦帯電性の安定性の観点から、着色粒子に対して0.01～5.0質量%が好ましく、特に、0.01～2.0質量%が好ましい。

【0050】無機／有機複合微粒子以外の研磨剤として外添される研磨剤には、例えばチタン酸カルシウム粉末、チタン酸バリウム粉末、チタン酸マグネシウム粉末、チタン酸ストロンチウム粉末、酸化セリウム粉末、酸化ジルコニウム粉末、酸化チタン粉末、酸化アルミニウム粉末、炭化ホウ素粉末、炭化硅素粉末、酸化硅素粉末、ダイヤモンド粉末等があり、これらを単独もしくは混合して用いる。このうちチタン酸ストロンチウム粉末、酸化セリウム粉末が特に良好に用いられる。

【0051】研磨剤量としては、トナー粒子100質量部に対して、好ましくは0.1～10.0質量部、より好ましくは0.2～5.0質量部であることが好ましい。

【0052】

【発明の実施の形態】本発明を構成する要件となる部材や化合物につき更に説明する。

【0053】本発明に用いられるクリーニング装置は、クリーニングブレード方式のものである。

【0054】本発明に用いられるクリーニングブレードは弾性体ゴムブレードが好ましく、その物性はゴム硬度と反発弾性を同時にコントロールすることにより、本発明のトルク変動を小さく制御でき、より有効にブレードの反転を抑制できる。25±5℃に於けるブレードのJISA硬度が65よりも小さくなるとブレードの反転が起こり易くなり、80より大きくなるとクリーニング性能が低下する。また、反発弾性が80を超えるとブレードの反転が起こり易くなり、20以下だとクリーニング性能が低下する。より好ましい反発弾性は20以上80以下である。ヤング率は、294～588N/cm²の範囲のものが好ましい。なお、本発明におけるJISA硬度及び反発弾性ともJISK6301の加硫ゴム物理試験方法に基づき測定する。反発弾性の数値は%を示す。

【0055】前記クリーニングブレードに用いられる弾性体ゴムブレードの材質としてはウレタンゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム、クロロピレンゴム、ブタジエンゴム等が知られているが、これらの中、ウレタンゴムは他のゴムに比して摩擦特性が優れている点で特に好ましい。例えば、特開昭59-30574号公報に記載のポリカプロラクトンエステルとポリイソシアネートとを反応硬化せしめて得られるウレタンゴム等が特に好ましい。

【0056】本発明において、この弾性ゴムブレードの支持部材への固定方法は、感光体当接面側で支持部材に実質的に保持されていることが好ましい。このような保持方法を採用することにより、クリーニングブレードのトルク変動を安定化させることができる。

【0057】感光体表面への弾性ゴムブレードの適正圧接条件は、諸特性の微妙なバランスにより決められており、かなり狭いものである。弾性ゴムブレードの厚み等の特性によっても変わり、設定には精度を要する。しかし、弾性ゴムブレードは作製時にどうしてもその厚みに多少のバラツキができるため、適正な条件で常に設定されとはいえず、例えば当初は適正に設定されても、適正領域が狭いため使用の過程で適正領域からはずれてしまうこともある。特に高分子量のバインダー樹脂を用いた有機感光層と組み合わせた場合、適正領域からはずれると、フィルミング、黒ボチ等の画像欠陥が生じやすくなる。

【0058】従って、弾性ゴムブレードの特性のバラツキ等をキャンセルするための方策もとる必要があり、弾性ゴムブレードの厚みのバラツキが例えあっても、感光体面への圧接力等に影響がでない、上記設定方法が有効

なのであろう。

【0059】本発明において、弾性ゴムブレードの自由端は、感光体の回転方向と反対方向（カウンター方向）にして圧接することが好ましい。

【0060】クリーニングブレードは、必要に応じ、クリーニングブレードのエッジ部にフッ素系潤滑剤をスプレー塗布するか、もしくは、その上にさらに幅方向全域にわたった先端部に、下記フッ素系ポリマーおよびフッ素系樹脂粉体をフッ素系溶剤に分散させた分散体を塗布することが好ましい。

【0061】次に、本発明に用いられる有機感光体について記載する。本発明において、有機電子写真感光体（有機感光体）とは電子写真感光体の構成に必要な電荷発生機能及び電荷輸送機能の少なくとも一方の機能を有機化合物に持たせて構成された電子写真感光体を意味し、公知の有機電荷発生物質又は有機電荷輸送物質から構成された感光体、電荷発生機能と電荷輸送機能を高分子錯体で構成した感光体等公知の有機電子写真感光体を全て含有する。

【0062】以下に本発明に用いられる有機感光体の構成について記載する。本発明の感光体に用いられる導電性支持体としてはシート状、円筒状のどちらを用いても良いが、画像形成装置をコンパクトに設計するためには円筒状導電性支持体の方が好ましい。

【0063】本発明に用いられる円筒状導電性支持体とは回転することによりエンドレスに画像を形成できるように必要な円筒状の支持体を意味し、真直度で0.1mm以下、振れ0.1mm以下の範囲にある導電性の支持体为好ましい。この真円度及び振れの範囲を超えると、良好な画像形成が困難になる。

【0064】導電性の材料としてはアルミニウム、ニッケルなどの金属ドラム、又はアルミニウム、酸化錫、酸化インジウムなどを蒸着したプラスチックドラム、又は導電性物質を塗布した紙、プラスチックドラムを使用することができる。導電性支持体としては常温で比抵抗 $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下が好ましい。

【0065】本発明で用いられる導電性支持体は、その表面に封孔処理されたアルマイト膜が形成されたものを用いても良い。アルマイト処理は、通常例えばクロム酸、硫酸、シュウ酸、リン酸、硼酸、スルファミン酸等の酸性浴中で行われるが、硫酸中での陽極酸化処理が最も好ましい結果を与える。硫酸中での陽極酸化処理の場合、硫酸濃度は100～200g/リットル、アルミニウムイオン濃度は1～10g/リットル、液温は20℃前後、印加電圧は約20Vで行うのが好ましいが、これに限定されるものではない。又、陽極酸化被膜の平均膜厚は、通常20μm以下、特に10μm以下が好ましい。

【0066】本発明においては導電性支持体と感光層の間に、バリアー機能を備えた中間層を設けることもでき

る。

【0067】本発明においては導電性支持体と前記感光層のとの接着性改良、或いは該支持体からの電荷注入を防止するために、該支持体と前記感光層の間に中間層

（下引層も含む）を設けることもできる。該中間層の材料としては、ポリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、並びに、これらの樹脂の繰り返し単位のうちの2つ以上を含む共重合体樹脂が挙げられる。これら樹脂の中で繰り返し使用に伴う残留電位増加を小さくできる樹脂としてはポリアミド樹脂が好ましい。又、これら樹脂を用いた中間層の膜厚は0.01～0.5μmが好ましい。

【0068】又、本発明に最も好ましく用いられる中間層はシランカップリング剤、チタンカップリング剤等の有機金属化合物を熱硬化させた硬化性金属樹脂を用いた中間層が挙げられる。硬化性金属樹脂を用いた中間層の膜厚は、0.1～2μmが好ましい。

【0069】本発明の感光体の感光層構成は前記中間層上に電荷発生機能と電荷輸送機能を1つの層に持たせた単層構造の感光層構成でも良いが、より好ましくは感光層の機能を電荷発生層（CGL）と電荷輸送層（CTL）に分離した構成をとるのがよい。機能を分離した構成を取ることににより繰り返し使用に伴う残留電位増加を小さく制御でき、その他の電子写真特性を目的に合わせて制御しやすい。負帯電用の感光体では中間層の上に電荷発生層（CGL）、その上に電荷輸送層（CTL）の構成を取ることが好ましい。正帯電用の感光体では前記層構成の順が負帯電用感光体の場合の逆となる。本発明の最も好ましい感光層構成は前記機能分離構造を有する負帯電感光体構成である。

【0070】以下に機能分離負帯電感光体の感光層構成について説明する。電荷発生層には電荷発生物質（CGM）を含有する。その他の物質としては必要によりバインダー樹脂、その他添加剤を含有しても良い。

【0071】電荷発生物質（CGM）としては公知の電荷発生物質（CGM）を用いることができる。例えばフタロシアニン顔料、アゾ顔料、ペリレン顔料、アズレニウム顔料などを用いることができる。これらの中で繰り返し使用に伴う残留電位増加を最も小さくできるCGMは複数の分子間で安定な凝集構造をとりうる立体、電位構造を有するものであり、具体的には特定の結晶構造を有するフタロシアニン顔料、ペリレン顔料のCGMが挙げられる。例えばCu-Kα線に対するブラッグ角2θが27.2°に最大ピークを有するチタニルフタロシアニン、同2θが12.4に最大ピークを有するベンズイミダゾールペリレン等のCGMは繰り返し使用に伴う劣化がほとんどなく、残留電位増加小さくすることができる。

【0072】電荷発生層にCGMの分散媒としてバインダーを用いる場合、バインダーとしては公知の樹脂を用

10

20

30

40

50

いることができるが、最も好ましい樹脂としてはホルマール樹脂、ブチラール樹脂、シリコン樹脂、シリコン変性ブチラール樹脂、フェノキシ樹脂等が挙げられる。バインダー樹脂と電荷発生物質との割合は、バインダー樹脂100質量部に対し20～600質量部が好ましい。これらの樹脂を用いることにより、繰り返し使用に伴う残留電位増加を最も小さくできる。電荷発生層の膜厚は0.01 μ m～2 μ mが好ましい。

【0073】電荷輸送層には電荷輸送物質（CTM）及びCTMを分散し製膜するバインダー樹脂を含有する。その他の物質としては必要により酸化防止剤等の添加剤を含有しても良い。

【0074】電荷輸送物質（CTM）としては公知の電荷輸送物質を用いることができる。例えばトリフェニルアミン誘導体、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、ベンジジン化合物、ブタジエン化合物などを用いることができる。これら電荷輸送物質は通常、適当なバインダー樹脂中に溶解して層形成が行われる。これらの中で繰り返し使用に伴う残留電位増加を最も小さくできるCTMは高移動度で、且つ組み合わされるCGMとのイオン化ポテンシャル差が0.5（eV）以下の特性を有するものであり、好ましくは0.25（eV）以下である。

【0075】CGM、CTMのイオン化ポテンシャルは表面分析装置AC-1（理研計器社製）で測定される。

【0076】電荷輸送層（CTL）に用いられる樹脂としては、例えばポリスチレン、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ポリカーボネート樹脂、シリコン樹脂、メラミン樹脂、並びに、これらの樹脂の繰り返し単位のうちの2つ以上を含む共重合体樹脂である。又これらの絶縁性樹脂の他、ポリ-N-ビニルカルバゾール等の高分子有機半導体が挙げられる。

【0077】これらCTLのバインダーとして最も好ましいものは平均分子量が4万以上のポリカーボネート樹脂である。ポリカーボネート樹脂はCTMの分散性、電子写真特性を良好にすることにおいて、最も好ましい。バインダー樹脂と電荷輸送物質との割合は、バインダー樹脂100質量部に対し10～200質量部が好ましい。又、電荷輸送層の膜厚は10～40 μ mが好ましい。

【0078】本発明に用いられる感光体の保護層として、各種樹脂層を設けることができる。特に架橋系の樹脂層を設けることにより、本発明の機械的強度の強い有機感光体を得ることができる。

【0079】感光体を構成する各層中で、最表面になる層にはバインダー樹脂として、平均分子量4万以上のポリカーボネートを用いるのが耐久性向上のため好ましい。

【0080】本発明の中間層、感光層、保護層等の層形成に用いられる溶媒又は分散媒としては、n-ブチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン、イソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチレンジアミン、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、シクロヘキサノン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジクロロプロパン、1,1,2-トリクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジオキサン、メタノール、エタノール、ブタノール、イソプロパノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ等が挙げられる。本発明はこれらに限定されるものではないが、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、メチルエチルケトン等が好ましく用いられる。また、これらの溶媒は単独或いは2種以上の混合溶媒として用いることもできる。

【0081】次に本発明の有機電子写真感光体を製造するための塗布加工方法としては、浸漬塗布、スプレー塗布、円形量規制型塗布等の塗布加工法が用いられるが、感光層の上層側の塗布加工は下層の膜を極力溶解させないため、又、均一塗布加工を達成するためスプレー塗布又は円形量規制型（円形スライドホッパ型がその代表例）塗布等の塗布加工方法を用いるのが好ましい。なお本発明の保護層は前記円形量規制型塗布加工方法を用いるのが最も好ましい。前記円形量規制型塗布については例えば特開昭58-189061号公報に詳細に記載されている。

【0082】次に本発明に用いられるトナーについて記載する。本発明のトナーは、トナー粒子が水系媒体中に粒子を形成して得られた電潜像現像用トナーであるが、これは水系媒体中に分散粒子を形成しトナー粒子として用いるという意味であり、そのままの粒子ではなく幾つかを凝集、融着させて造ったものも含まれる。

【0083】水系媒体中で懸濁重合法や、水系媒体中にて単量体を乳化重合、あるいはミニエマルジョン重合して微粒の樹脂粒子を調製し、その後、有機溶媒、塩類などの凝集剤等を添加して当該樹脂粒子を凝集、融着する方法で製造することができる。また、バインダー樹脂を可溶させる有機溶媒中にバインダー樹脂、荷電制御剤、着色剤、離型剤を溶解または分散して油性成分を調製する工程と、該油性成分を水系媒体中に分散させた状態からトナーを造粒する工程とを有する静電潜像現像用トナーの製造方法によっても作製することが出来る。中でも水系媒体中にて単量体を乳化重合、あるいはミニエマルジョン重合して微粒の樹脂粒子を調製し、その後、有機溶媒、塩類などの凝集剤等を添加して当該樹脂粒子を凝集、融着する方法で製造するのが、トナー形状

制御が比較的容易で安定したクリーニング性が得られる為、特に好ましい。

【0084】懸濁重合法による本発明のトナーを製造する方法の一例を示せば、重合性単量体中に荷電制御性樹脂を溶解させ、着色剤や必要に応じて離型剤、さらに重合開始剤等の各種構成材料を添加し、ホモジナイザー、サンドミル、サンドグラインダー、超音波分散機などで重合性単量体に各種構成材料を溶解あるいは分散させる。この各種構成材料が溶解あるいは分散された重合性単量体を分散安定剤を含有した水系媒体中にホモキサーやホモジナイザーなどを使用しトナーとしての所望の大きさの油滴に分散させる。その後、2段の攪拌翼を有する反応装置（攪拌装置）へ移し、加熱することで重合反応を進行させる。反応終了後、分散安定剤を除去し、濾過、洗浄し、さらに乾燥することで本発明のトナーを調製する。なお、本発明でいうところの「水系媒体」とは、少なくとも水が50質量%以上含有されたものを示す。

【0085】又、乳化重合法による場合は、本発明のトナーを製造する方法として樹脂粒子を水系媒体中で塩析、凝集、融着させて調製する方法が好ましく用いられる。も挙げることができる。この方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、特開平5-265252号公報や特開平6-329947号公報、特開平9-15904号公報に示す方法を挙げるることができる。すなわち、樹脂粒子と着色剤などの構成材料の分散粒子、あるいは樹脂および着色剤等より構成される微粒子を複数以上塩析、凝集、融着させる方法、特に水中にてこれらを乳化剤を用いて分散した後に、臨界凝集濃度以上の凝集剤を加え塩析させると同時に、形成された重合体自体のガラス転移点温度以上で加熱融着させて融着粒子を形成しつつ徐々に粒径を成長させ、目的の粒径となったところで水を多量に加えて粒径成長を停止し、さらに加熱、攪拌しながら粒子表面を平滑にして形状を制御し、その粒子を含水状態のまま流動状態で加熱乾燥することにより、本発明のトナーを形成することができる。なお、ここにおいて凝集剤と同時にアルコールなど水に対して無限溶解する溶媒を加えてもよい。

【0086】本発明におけるトナーには多段重合法により得られる複合樹脂粒子を用いることも出来る。複合樹脂粒子の最外層以外の領域に離型剤が含有されているのが好ましい。

【0087】多段重合法トナーの製造工程は、主に、以下に示す工程より構成されている。

1：離型剤が最外層以外の領域（中心部または中間層）に含有されている複合樹脂粒子を得るための多段重合工程（I）

2：複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させてトナー粒子を得る塩析／融着工程（II）

3：トナー粒子の分散系から当該トナー粒子を濾別し、

当該トナー粒子から界面活性剤などを除去する濾過・洗浄工程

4：洗浄処理されたトナー粒子を乾燥する乾燥工程、

5：乾燥処理されたトナー粒子に外添剤を添加する工程から構成される。

【0088】以下、各工程について、詳細に説明する。

多段重合工程（I）

多段重合工程（I）は、樹脂粒子の表面に、単量体の重合体からなる被覆層を形成する多段重合法により、複合樹脂粒子を製造する工程である。

【0089】本発明においては、製造の安定性および得られるトナーの破碎強度の観点から三段重合以上の多段重合法を採用することが好ましい。

【0090】以下に、多段重合法の代表例である二段重合法および三段重合法について説明する。

【0091】二段重合法

二段重合法は、離型剤を含有する高分子量樹脂から形成される中心部（核）と、低分子量樹脂から形成される外層（殻）とにより構成される複合樹脂粒子を製造する方法である。

【0092】この方法を具体的に説明すると、まず、離型剤を単量体に溶解させて単量体溶液を調製し、この単量体溶液を水系媒体（例えば、界面活性剤水溶液）中に油滴分散させた後、この系を重合処理（第1段重合）することにより、離型剤を含む高分子量の樹脂粒子の分散液を調製するものである。

【0093】次いで、この樹脂粒子の分散液に、重合開始剤と低分子量樹脂を得るための単量体とを添加し、樹脂粒子の存在下で単量体を重合処理（第2段重合）を行うことにより、樹脂粒子の表面に、低分子量の樹脂（後に用いた単量体の重合体）からなる被覆層を形成する方法である。

【0094】三段重合法

三段重合法は、高分子量樹脂から形成される中心部（核）、離型剤を含有する中間層及び低分子量樹脂から形成される外層（殻）とにより構成される複合樹脂粒子を製造する方法である。

【0095】この方法を具体的に説明すると、まず、常法に従った重合処理（第1段重合）により得られた樹脂粒子の分散液を、水系媒体（例えば、界面活性剤の水溶液）に添加するとともに、上記水系媒体中に、離型剤を単量体に溶解させてなる単量体溶液を油滴分散させた後、この系を重合処理（第2段重合）することにより、樹脂粒子（核粒子）の表面に、離型剤を含有する樹脂（2段目に用いた単量体の重合体）からなる被覆層（中間層）を形成して、複合樹脂粒子（高分子量樹脂-中間分子量樹脂）の分散された液を調製する。

【0096】次いで、得られた複合樹脂粒子の分散液に、重合開始剤と低分子量樹脂を得るための単量体とを添加し、複合樹脂粒子の存在下で単量体を重合処理（第

3段重合)することにより、複合樹脂粒子の表面に、低分子量の樹脂(最後に用いた単量体の重合体)からなる被覆層を形成する。上記方法において、第2段重合を組み入れることにより、離型剤を微細かつ均一に分散することができ好ましい。

【0097】本発明に係るトナーの製造方法においては、重合性単量体を水系媒体中で重合することが1つの特徴である。すなわち、離型剤を含有する樹脂粒子(核粒子)または被覆層(中間層)を形成する際に、離型剤を単量体に溶解させ、得られる単量体溶液を水系媒体中で油滴分散させ、この系に重合開始剤を添加して重合処理することにより、ラテックス粒子として得る方法である。

【0098】本発明でいう水系媒体とは、水50~100質量%と水溶性の有機溶媒0~50質量%とからなる媒体をいう。水溶性の有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン等を例示することができ、得られる樹脂を溶解しないアルコール系有機溶媒が好ましい。

【0099】離型剤を含有する樹脂粒子(核粒子)またはその被覆層を形成するために好適な重合法としては、臨界ミセル濃度以下の濃度の界面活性剤を溶解してなる水系媒体中に、離型剤を単量体に溶解した単量体溶液を、機械的エネルギーを利用して油滴分散させて分散液を調製し、得られた分散液に水溶性重合開始剤を添加して、油滴内でラジカル重合させる方法(以下、本発明では「ミニエマルジョン法」という)を挙げることができる。本発明の効果をより発揮することができ好ましい。なお、上記方法において、水溶性重合開始剤に代えて、あるいは水溶性重合開始剤と共に、油溶性重合開始剤を用いても良い。

【0100】機械的に油滴を形成するミニエマルジョン法によれば、通常の乳化重合法とは異なり、油相に溶解させた離型剤が脱離することがなく、形成される樹脂粒子(核粒子)またはその被覆層内に十分な量の離型剤を導入することができる。

【0101】ここで、機械的エネルギーによる油滴分散を行うための分散機としては、特に限定されるものではなく、例えば、高速回転するローターを備えた攪拌装置「クレアミックス(CLEAR MIX)」(エム・テック社製)、超音波分散機、機械式ホモジナイザー、マントンゴーリンおよび圧力式ホモジナイザーなどを挙げることができる。また、分散粒子径としては、10~1000nmとされ、好ましくは50~1000nm、更に好ましくは30~300nmである。

【0102】なお、離型剤を含有する樹脂粒子または被覆層を形成するための他の重合法として、乳化重合法、懸濁重合法、シード重合法などの公知の方法を採用することもできる。また、これらの重合法は、複合樹脂粒子

を構成する樹脂粒子(核粒子)またはその被覆層であって、離型剤を含有しないものを得るためにも採用することができる。

【0103】この重合工程(I)で得られる複合樹脂粒子の粒子径は、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」(大塚電子社製)を用いて測定される重量平均粒径で10~1000nmの範囲にあることが好ましい。

【0104】また、複合樹脂粒子のガラス転移温度(Tg)は48~74℃の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは52~64℃である。

【0105】また、複合樹脂粒子の軟化点は95~140℃の範囲にあることが好ましい。

塩析/融着工程(II)

この塩析/融着工程(II)は、前記多段重合工程(I)によって得られた複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析/融着させる(塩析と融着とを同時に起こさせる)ことによって、不定形(非球形)のトナー粒子を得る工程である。

【0106】本発明でいう塩析/融着とは、塩析(粒子の凝集)と融着(粒子間の界面消失)とが同時に起こること、または、塩析と融着とを同時に起こさせる行為をいう。塩析と融着とを同時にに行わせるためには、複合樹脂粒子を構成する樹脂のガラス転移温度(Tg)以上の温度条件下において粒子(複合樹脂粒子、着色剤粒子)を凝集させる必要がある。

【0107】この塩析/融着工程(II)では、複合樹脂粒子および着色剤粒子とともに、荷電制御剤などの内添剤粒子(数平均一次粒子径が10~1000nm程度の微粒子)を塩析/融着させてもよい。また、着色剤粒子は、表面改質されていてもよく、表面改質剤としては、従来公知のものを使用することができる。

【0108】着色剤粒子は、水性媒体中に分散された状態で塩析/融着処理が施される。着色剤粒子が分散される水性媒体は、臨界ミセル濃度(CMC)以上の濃度で界面活性剤が溶解されている水溶液が好ましい。

【0109】着色剤粒子の分散処理に使用する分散機は、特に限定されないが、好ましくは、高速回転するローターを備えた攪拌装置「クレアミックス(CLEAR MIX)」(エム・テック社製)、超音波分散機、機械的ホモジナイザー、マントンゴーリン、圧力式ホモジナイザー等の加圧分散機、ゲッツマンミル、ダイヤモンドファインミル等の媒体型分散機が挙げられる。

【0110】複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析/融着させるためには、複合樹脂粒子および着色剤粒子が分散している分散液中に、臨界凝集濃度以上の塩析剤(凝集剤)を添加するとともに、この分散液を、複合樹脂粒子のガラス転移温度(Tg)以上に加熱することが必要である。

【0111】塩析/融着させるために好適な温度範囲としては、(Tg+10℃)~(Tg+50℃)とされ、

特に好ましくは $(T_g + 15^\circ\text{C}) \sim (T_g + 40^\circ\text{C})$ とされる。また、融着を効果的に行なわせるために、水に無限溶解する有機溶媒を添加してもよい。

【0112】濾過・洗浄工程

この濾過・洗浄工程では、上記の工程で得られたトナー粒子の分散系から当該トナー粒子を濾別する濾過処理と、濾別されたトナー粒子（ケーキ状の集合物）から界面活性剤や塩析剤などの付着物を除去する洗浄処理とが施される。

【0113】ここに、濾過処理方法としては、遠心分離法、ヌッチェ等を使用して行う減圧濾過法、フィルタープレス等を使用して行う濾過法など特に限定されるものではない。

【0114】乾燥工程

この工程は、洗浄処理されたトナー粒子を乾燥処理する工程である。

【0115】この工程で使用される乾燥機としては、スプレードライヤー、真空凍結乾燥機、減圧乾燥機などを挙げることができ、静置棚乾燥機、移動式棚乾燥機、流動層乾燥機、回転式乾燥機、攪拌式乾燥機などを使用することが好ましい。

【0116】乾燥処理されたトナー粒子の水分は、5質量%以下であることが好ましく、更に好ましくは2質量%以下とされる。

【0117】なお、乾燥処理されたトナー粒子同士が、弱い粒子間引力で凝集している場合には、当該凝集体を解砕処理してもよい。ここに、解砕処理装置としては、ジェットミル、ヘンシェルミキサー、コーヒーマイル、フードプロセッサ等の機械式の解砕装置を使用することができる。

【0118】本発明のトナー粒子（着色粒子）を塩析／融着させて調製するには、特に限定はないが、着色剤の不存在下において複合樹脂粒子を形成し、当該複合樹脂粒子の分散液に着色剤粒子の分散液を加え、当該複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させることにより調製されることが好ましい。

【0119】このように、複合樹脂粒子の調製を着色剤の存在しない系で行うことにより、複合樹脂粒子を得るための重合反応が阻害されることがない。このため、本発明のトナーによれば、優れた耐オフセット性が損なわれることはなく、トナーの蓄積による定着装置の汚染や画像汚れを発生させることはない。

【0120】また、複合樹脂粒子を得るための重合反応が確実に行われる結果、得られるトナー粒子中に単量体やオリゴマーが残留するようなことはなく、当該トナーを使用する画像形成方法の熱定着工程において、異臭を発生させることもない。

【0121】さらに、得られるトナー粒子の表面特性は均質であり、帯電量分布もシャープとなるため、鮮鋭性に優れた画像を長期にわたり形成することができる。

のようなトナー粒子間における組成・分子量・表面特性が均質であるトナーによれば、接触加熱方式による定着工程を含む画像形成方法において、画像支持体に対する良好な接着性（高い定着強度）を維持しながら、耐オフセット性および巻き付き防止特性の向上を図ることができる。

【0122】次に、トナー製造工程で用いられる各構成素材・要素について、詳細に説明する。

【0123】（重合性単量体）本発明に用いられる樹脂（バインダー）を造るための重合性単量体としては、疎水性単量体を必須の構成成分とし、必要に応じて架橋性単量体が用いられる。また、下記するごとく酸性極性基を有する単量体又は塩基性極性基を有するモノマーを少なくとも1種類含有するのが望ましい。

【0124】（1）疎水性単量体

単量体成分を構成する疎水性単量体としては、特に限定されるものではなく従来公知の単量体を用いることができる。また、要求される特性を満たすように、1種または2種以上のものを組み合わせて用いることができる。

【0125】具体的には、モノビニル芳香族系単量体、（メタ）アクリル酸エステル系単量体、ビニルエステル系単量体、ビニルエーテル系単量体、モノオレフィン系単量体、ジオレフィン系単量体、ハロゲン化オレフィン系単量体等を用いることができる。

【0126】ビニル芳香族系単量体としては、例えばスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロロスチレン、*p*-エチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、3, 4-ジクロロスチレン等のスチレン系単量体およびその誘導体が挙げられる。

【0127】アクリル酸系単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、 β -ヒドロキシアクリル酸エチル、 γ -アミノアクリル酸プロピル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等が挙げられる。

【0128】ビニルエステル系単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等が挙げられる。

【0129】ビニルエーテル系単量体としては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル等が挙げられ

る。

【0130】モノオレフィン系単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。

【0131】ジオレフィン系単量体としては、ブタジエン、イソプレン、クロロブレン等が挙げられる。

【0132】(2) 架橋性単量体

樹脂粒子の特性を改良するために架橋性単量体を添加しても良い。架橋性単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジエチレングリコールメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリル等の不飽和結合を2個以上有するものが挙げられる。

【0133】(3) 酸性極性基を有する単量体

酸性極性基を有する単量体としては、(a) カルボキシル基(-COOH)を有する α 、 β -エチレン性不飽和化合物及び(b) スルホン基(-SO₃H)を有する α 、 β -エチレン性不飽和化合物を挙げることができる。

【0134】(a) の-COOH基を有する α 、 β -エチレン性不飽和化合物の例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、マレイン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノオクチルエステル、およびこれらのNa、Zn等の金属塩類等を挙げることができる。

【0135】(b) の-SO₃H基を有する α 、 β -エチレン性不飽和化合物の例としてはスルホン化スチレン、そのNa塩、アリルスルホコハク酸、アリルスルホコハク酸オクチル、そのNa塩等を挙げることができる。

【0136】(4) 塩基性極性基を有する単量体

塩基性極性基を有する単量体としては、(i) アミン基或いは4級アンモニウム基を有する炭素原子数1~12、好ましくは2~8、特に好ましくは2の脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステル、(ii) (メタ)アクリル酸アミド或いは随意N上で炭素原子数1~18のアルキル基でモノ又はジ置換された(メタ)アクリル酸アミド、(iii) Nを環員として有する複素環基で置換されたビニル化合物及び(iv) N、N-ジアリルアルキルアミン或いはその四級アンモニウム塩を例示することができる。中でも、(i) のアミン基或いは四級アンモニウム基を有する脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステルが塩基性極性基を有するモノマーとして好ましい。

【0137】(i) のアミン基或いは四級アンモニウム基を有する脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステルの例としては、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタク

リレート、上記4化合物の四級アンモニウム塩、3-ジメチルアミノフェニルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウム塩等を挙げることができる。

【0138】(ii) の(メタ)アクリル酸アミド或いはN上で随意モノ又はジアリル置換された(メタ)アクリル酸アミドとしては、アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N、N-ジブチルアクリルアミド、ベベリジルアクリルアミド、メタクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N-オクタデシルアクリルアミド等を挙げることができる。

【0139】(iii) のNを環員として有する複素環基で置換されたビニル化合物としては、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニル-N-メチルピリジニウムクロリド、ビニル-N-エチルピリジニウムクロリド等を挙げることができる。

【0140】(iv) のN、N-ジアリルアルキルアミンの例としては、N、N-ジアリルメチルアンモニウムクロリド、N、N-ジアリルエチルアンモニウムクロリド等を挙げることができる。

【0141】(重合開始剤) 本発明に用いられるラジカル重合開始剤は、水溶性であれば適宜使用が可能である。例えば、過硫酸塩(例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等)、アゾ系化合物(例えば、4, 4'-アゾビス(2-シアノ吉草酸及びその塩、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩等)、パーオキシド化合物等が挙げられる。更に、上記ラジカル性重合開始剤は、必要に応じて還元剤と組み合わせレドックス系開始剤とする事が可能である。レドックス系開始剤を用いることにより、重合活性が上昇し、重合温度の低下が図れ、更に重合時間の短縮が達成でき好ましい。

【0142】重合温度は、重合開始剤の最低ラジカル生成温度以上であればどの温度を選択しても良いが例えば50℃から90℃の範囲が用いられる。但し、常温開始の重合開始剤、例えば過酸化水素-還元剤(アスコルビン酸等)の組み合わせを用いる事で、室温またはそれ以上の温度で重合する事も可能である。

【0143】(連鎖移動剤) 分子量を調整することを目的として、公知の連鎖移動剤を用いることができる。連鎖移動剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、オクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン等のメルカプト基を有する化合物が用いられる。特に、メルカプト基を有する化合物は、加熱定着時の臭気を抑制し、分子量分布がシャープであるトナーが得られ、保存性、定着強度、耐オフセット性に優れるため好ましく用いられ、好ましいものとしては、例えば、チオグリコール酸エチル、チオグリコール酸プロピル、チオグリコール酸ブチル、チオグリコール酸t-ブチル、チ

オグリコール酸 2-エチルヘキシル、チオグリコール酸 オクチル、チオグリコール酸 デシル、チオグリコール酸 ドデシル、エチレングリコールのメルカプト基を有する化合物、ネオペンチルグリコールのメルカプト基を有する化合物、ペンタエリストールのメルカプト基を有する化合物を挙げることができる。このうち、トナー加熱定着時の臭気を抑制する観点で、n-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステルが、特に好ましい。

【0144】（界面活性剤）前述の重合性単量体を使用して、特にミニエマルジョン重合を行うためには、界面活性剤を使用して水系媒体中に油滴分散を行うことが好ましい。この際に使用することのできる界面活性剤としては、特に限定されるものではないが、下記のイオン性界面活性剤を好適な化合物の例として挙げることができる。

【0145】イオン性界面活性剤としては、例えば、スルホン酸塩（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アリールアルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウム、3,3-ジスルホンジフェニル尿素-4,4-ジアゾビス-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシベンゼン-アゾ-ジメチルアニリン、2,2,5,5-テトラメチル-トリフェニルメタン-4,4-ジアゾビス-β-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム等）、硫酸エステル塩（ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム等）、脂肪酸塩（オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等）が挙げられる。

【0146】また、ノニオン性界面活性剤も使用することができる。具体的には、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドとポリエチレンオキサイドの組み合わせ、ポリエチレングリコールと高級脂肪酸とのエステル、アルキルフェノールポリエチレンオキサイド、高級脂肪酸とポリエチレングリコールのエステル、高級脂肪酸とポリプロピレンオキサイドのエステル、ソルビタンエステル等をあげることができる。

【0147】本発明において、これら界面活性剤は、主に乳化重合時の乳化剤として使用されるが、他の工程または他の目的で使用してもよい。

【0148】（樹脂粒子、トナーの分子量分布）本発明のトナーは、ピークまたは肩が100,000~1,000,000、および1,000~50,000に存在することが好ましく、さらにピークまたは肩が100,000~1,000,000、25,000~150,000及び1,000~50,000に存在することがさらに好ましい。

【0149】樹脂粒子の分子量は、100,000~

1,000,000の領域にピークもしくは肩を有する高分子量成分と、1,000から50,000未満の領域にピークもしくは肩を有する低分子量成分の両成分を少なくとも含有する樹脂が好ましい。さらに好ましくは、ピーク分子量で15,000~100,000の部分にピーク又は肩を有する中間分子量体の樹脂を使用することが好ましい。

【0150】トナーあるいは樹脂の分子量測定方法は、THF（テトラヒドロフラン）を溶媒としたGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）による測定がよい。すなわち、測定試料0.5~5mg、より具体的には1mgに対してTHFを1.0ml加え、室温にてマグネチックスターラーなどを用いて攪拌を行い、十分に溶解させる。ついで、ポアサイズ0.45~0.50μmのメンブランフィルターで処理した後に、GPCへ注入する。GPCの測定条件は、40℃にてカラムを安定化させ、THFを毎分1.0mlの流速で流し、1mg/mlの濃度の試料を約100μl注入して測定する。カラムは、市販のポリスチレンゲルカラムを組み合わせ使用することが好ましい。例えば、昭和電工社製のShodex KF-801、802、803、804、805、806、807の組合せや、東ソー社製のTSK gel G1000H、G2000H、G3000H、G4000H、G5000H、G6000H、G7000H、TSK guard columnの組合せなどを挙げることができる。又、検出器としては、屈折率検出器（IR検出器）、あるいはUV検出器を用いるとよい。試料の分子量測定では、試料の有する分子量分布を単分散のポリスチレン標準粒子を用いて作成した検量線を用いて算出する。検量線作成用のポリスチレンとしては10点程度用いるとよい。

【0151】（凝集剤）本発明で用いられる凝集剤は、金属塩の中から選択されるものが好ましい。

【0152】金属塩としては、一価の金属、例えばナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属の塩、二価の金属、例えばカルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属の塩、マンガ、銅等の二価の金属塩、鉄、アルミニウム等の三価の金属塩等が挙げられる。

【0153】これら金属塩の具体的な例を以下に示す。一価の金属の金属塩の具体例として、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、二価の金属の金属塩として塩化カルシウム、塩化亜鉛、硫酸銅、硫酸マグネシウム、硫酸マンガ、等が挙げられる。三価の金属塩としては、塩化アルミニウム、塩化鉄等が挙げられる。これらは、目的に応じて適宜選択される。一般的には一価の金属塩より二価の金属塩のほうが臨界凝集濃度（凝析値或いは凝析点）が小さく、更に三価の金属塩の臨界凝集濃度は小さい。

【0154】本発明で言う臨界凝集濃度とは、水性分散液中の分散物の安定性に関する指標であり、凝集剤を添

加し、凝集が起こる点の濃度を示している。この臨界凝集濃度は、ラテックス自身及び分散剤により大きく変化する。例えば、岡村誠三他著高分子化学17, 601

(1960)等に記述されており、これらの記載に従えば、その値を知ることが出来る。又、別の方法として、目的とする粒子分散液に所望の塩を濃度を変えて添加し、その分散液の ζ 電位を測定し、 ζ 電位が変化し出す点の塩濃度を臨界凝集濃度とすることも可能である。

【0155】本発明では、金属塩を用いて臨界凝集濃度以上の濃度になるように重合体微粒子分散液を処理する。この時、当然のことながら、金属塩を直接加えるか、水溶液として加えるかは、その目的に応じて任意に選択される。水溶液として加える場合には、重合体粒子分散液の容量と金属塩水溶液の総容量に対し、添加した金属塩が重合体粒子の臨界凝集濃度以上になる必要がある。

【0156】本発明における凝集剤たる金属塩の濃度は、臨界凝集濃度以上であれば良いが、好ましくは臨界凝集濃度の1.2倍以上、更に好ましくは1.5倍以上添加される。

【0157】次に、バインダー樹脂、着色剤、ワックスの各原料を有機溶剤中に溶解あるいは分散して油相成分を形成する工程と、該油相成分を水系媒体中で造粒する方法における本発明の好ましい製造法の一例を示す。

【0158】バインダー樹脂を可溶させる有機溶媒中にバインダー樹脂、荷電制御剤、着色剤、離型剤を溶解または分散して油性成分を調製する工程と、該油性成分を水系媒体中に分散させた状態からトナーを造粒する工程とを有する静電潜像用トナーの製造方法である。

【0159】バインダー樹脂を可溶化させる有機溶媒中にバインダー樹脂、着色剤、およびワックスを溶解・分散して油性成分を調製する工程とは、バインダー樹脂、荷電制御性樹脂、着色剤、および離型剤をバインダー樹脂を可溶化させる有機溶媒中に混合分散する工程である。

【0160】バインダー樹脂を可溶化させる有機溶媒としては、一般の有機溶媒が用いられる。例えば、トルエン、キシレン、ヘキサン等の炭化水素、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール等のアルコール、テトラヒドロフラン等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類があげられるが、この中でも、樹脂の溶解性、脱溶剤性の点で、酢酸エチル、メチルエチルケトン等が好ましい。また、これらは単独で使用してもよく、混合して使用してもよい。

【0161】油性成分を水系媒体中に分散させた状態からトナーを造粒する工程とは、前記工程で調整された油性成分を水系媒体中に分散させた状態から固化させて粒子を作製し、これを乾燥させてトナーを得る工程であ

る。

【0162】粒子作製方法としては、前記バインダー樹脂、前記荷電制御剤、前記着色剤、前記離型剤、その他の材料を溶媒に溶解分散させてなる溶液を、水系媒体中で懸濁分散し、その後前記溶媒を除去する方法、前記溶液に水性の貧溶媒を加えることにより粒子を析出させる方法、バインダー樹脂、荷電制御剤、着色剤、離型剤、その他の材料を含む加熱熔融物を水系媒体中で熔融分散し、その後冷却して粒子を形成する方法等が挙げられる。

【0163】前記水系媒体としては、主として水が用いられるが、水溶性溶媒を混合しても構わない。さらに分散剤を添加することが粒径分布上好ましい。分散剤としては、リン酸三カルシウム、ヒドロキシアパタイト、炭酸カルシウム、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硫酸バリウム、シリカ、セルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、デンプン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸などが挙げられる。分散剤の量は、母液100質量部に対して、0~20質量部が好ましい。

【0164】粒子作製のための攪拌方法としては、剪断を加えることが望ましく、ホモジナイザー、コロイドミル、ディゾルバー、などが用いられる。

【0165】乾燥には、通気乾燥装置、噴霧乾燥装置、回転乾燥装置、気流乾燥装置、流動層乾燥装置、伝熱加熱型乾燥装置、凍結乾燥装置などが知られており、いずれも用いることができる。

【0166】本発明のトナーを構成する着色剤としては、各種の無機顔料、有機顔料、染料を挙げることができる。無機顔料としては、従来公知のものをを用いることができる。具体的な無機顔料を以下に例示する。

【0167】黒色の顔料としては、例えば、ファーンブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック等のカーボンブラック、更にマグネタイト、フェライト等の磁性粉も用いられる。

【0168】これらの無機顔料は所望に応じて単独または複数を選択併用することが可能である。また顔料の添加量は重合体に対して2~20質量%であり、好ましくは3~15質量%が選択される。

【0169】磁性トナーとして使用する際には、前述のマグネタイトを添加することができる。この場合には所定の磁気特性を付与する観点から、トナー中に20~60質量%添加することが好ましい。

【0170】有機顔料及び染料としても従来公知のものをを用いることができる。具体的な有機顔料及び染料を以下に例示する。

【0171】マゼンタまたはレッド用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントレッド2、C. I. ピグメ

ントレッド3、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピグメントレッド6、C. I. ピグメントレッド7、C. I. ピグメントレッド15、C. I. ピグメントレッド16、C. I. ピグメントレッド48:1、C. I. ピグメントレッド53:1、C. I. ピグメントレッド57:1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド123、C. I. ピグメントレッド139、C. I. ピグメントレッド144、C. I. ピグメントレッド149、C. I. ピグメントレッド166、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド178、C. I. ピグメントレッド222等が挙げられる。

【0172】オレンジまたはイエロー用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントオレンジ31、C. I. ピグメントオレンジ43、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー13、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー15、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー93、C. I. ピグメントイエロー94、C. I. ピグメントイエロー138、C. I. ピグメントイエロー180、C. I. ピグメントイエロー185、C. I. ピグメントイエロー155、C. I. ピグメントイエロー156等が挙げられる。

【0173】グリーンまたはシアン用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメントブルー15:2、C. I. ピグメントブルー15:3、C. I. ピグメントブルー16、C. I. ピグメントブルー60、C. I. ピグメントグリーン7等が挙げられる。

【0174】また、染料としては、例えば、C. I. ソルベントレッド1、同49、同52、同58、同63、同111、同122、C. I. ソルベントイエロー19、同44、同77、同79、同81、同82、同93、同98、同103、同104、同112、同162、C. I. ソルベントブルー25、同36、同60、同70、同93、同95等を用いることができ、またこれらの混合物も用いることができる。

【0175】これらの有機顔料及び染料は、所望に応じて、単独または複数を選択併用することが可能である。また、顔料の添加量は、重合体に対して2~20質量%であり、好ましくは3~15質量%が選択される。

【0176】本発明のトナーを構成する着色剤(着色剤粒子)は、表面改質されていてもよい。表面改質剤としては、従来公知のものを使用することができ、具体的にはシランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤等を好ましく用いることができる。シランカップリング剤としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシ

ラン等のアルコキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン等のシロキサン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。チタンカップリング剤としては、例えば、味の素社製の「ブレンアクト」と称する商品名で市販されているTTS、9S、38S、41B、46B、55、138S、238S等、日本曹達社製の市販品A-1、B-1、TOT、TST、TAA、TAT、TLA、TOG、TBSTA、A-10、TBT、B-2、B-4、B-7、B-10、TBSTA-400、TTS、TOA-30、TSDMA、TTAB、TTOP等が挙げられる。アルミニウムカップリング剤としては、例えば、味の素社製の「ブレンアクトAL-M」等が挙げられる。

【0177】これらの表面改質剤の添加量は、着色剤に対して0.01~20質量%であることが好ましく、更に好ましくは0.1~5質量%とされる。

【0178】着色剤粒子の表面改質法としては、着色剤粒子の分散液中に表面改質剤を添加し、この系を加熱して反応させる方法を挙げることができる。

【0179】表面改質された着色剤粒子は、濾過により採取され、同一の溶媒による洗浄処理と濾過処理が繰り返された後、乾燥処理される。

【0180】本発明に使用されるトナーは、離型剤を内包した樹脂粒子を水系媒体中に於いて融着させたトナーであることが好ましい。この様に樹脂粒子中に離型剤を内包させた樹脂粒子を着色剤粒子と水系媒体中で塩析/融着させることで、微細に離型剤が分散されたトナーを得ることができる。

【0181】本発明のトナーでは、離型剤として、低分子量ポリプロピレン(数平均分子量=1500~9000)や低分子量ポリエチレン等が好ましく、特に好ましくは、下記式で表されるエステル系化合物である。

【0182】 $R_1-(OCO-R_2)_n$

式中、nは1~4の整数、好ましくは2~4、さらに好ましくは3~4、特に好ましくは4である。R₁、R₂は、各々置換基を有しても良い炭化水素基を示す。R₁は、炭素数1~40、好ましくは1~20、さらに好ましくは2~5がよい。R₂は、炭素数1~40、好ましくは16~30、さらに好ましくは18~26がよい。

【0183】次に代表的な化合物の例を以下に示す。

【0184】

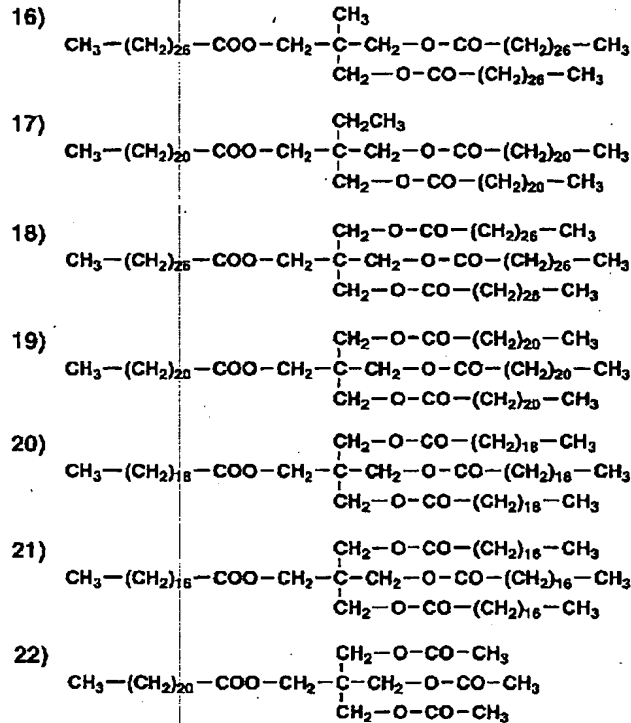
【化1】

29

- 1) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$
- 2) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$
- 3) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{21}-\text{CH}_3$
- 4) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{19}-\text{CH}_3$
- 5) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3$
- 6)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 7)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 8)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
- 9)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{26}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
- 10)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 11)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 12)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 13)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 14)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 15)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$

【0185】

【化2】



【0186】上記化合物の添加量は、トナー全体に対し1～30質量%、好ましくは2～20質量%、さらに好ましくは3～15質量%である。

【0187】尚、本発明において、「破碎強度指数」とは、トナー粒子の破碎されやすさを示す指標であって、具体的には、下記の方法により求められる指数をいう。

【0188】(方法) トナー(試料) 30gと、ガラスビーズ「GB503M」(東芝バロティーニ社製、粒子径: 2mm) 100gとを2リットルのポリエチレンポットに入れ、タービュラーミキサーにより60秒間混合攪拌した後、330メッシュの試験篩でガラスビーズを分離除去する。

【0189】そして、混合攪拌前後において、全トナー粒子中における2～4μmの小粒子の個数割合(%)を測定し、下記の式により算出する。

【0190】破碎強度指数 = $(N - N_0) / 6.0$

(式中、Nは、混合攪拌後における2～4μmの小粒子の個数%であり、N₀は、混合攪拌前における2～4μmの小粒子の個数%である。)

なお、「小粒子の個数%」は、コールターマルチサイザーを用いて測定された値である。具体的には、コールターマルチサイザーを用い、粒度分布を出力するインターフェース(日科機製)、パーソナルコンピュータを接続して使用する。前記コールターマルチサイザーにおけるアパーチャーとしては100μmのものを用いて、2μm以上(例えば2～40μm)のトナーの体積分布を測定して算出した。

【0191】請求項16に係る本発明のトナーは、樹脂と離型剤と着色剤を含有するトナーであって、上記定義

による破碎強度指数が0.1～0.8である点に特徴を有する。

【0192】破碎強度指数が0.8を超えるトナーは、十分な耐破碎性を有することができず、そのようなトナーを長期にわたり画像形成に供すると、破碎によって生じた微粉により、フィルミング、カブリ、キャリアスペントなどが発生する。

【0193】一方、破碎強度指数が0.1未満であるトナーは、最低定着温度が高くなる傾向があり、複写機の小型化および低消費電力化などの要請に十分に 대응することができない。

【0194】本発明のトナーでは、ミニエマルジョン重合合法により樹脂粒子中に上記離型剤を内包させ、着色粒子とともに塩析、融着させて調製することが好ましい。

【0195】本発明のトナーには、流動性の改良やクリーニング性の向上などの目的で、いわゆる外添剤を添加して使用することができる。これら外添剤としては特に限定されるものではなく、種々の無機微粒子、有機微粒子及び滑剤を使用することができる。

【0196】外添剤として使用できる無機微粒子としては、従来公知のものを挙げることはできる。具体的には、シリカ微粒子、チタン微粒子、アルミナ微粒子等を好ましく用いることができる。これら無機微粒子は疎水性であることが好ましい。

【0197】シリカ微粒子の具体例としては、日本アエロジル社製の市販品R-805、R-976、R-974、R-972、R-812、R-809、ヘキスト社製のHVK-2150、H-200、キャボット社製の市販品TS-720、TS-530、TS-610、H

-5、MS-5等が挙げられる。

【0198】チタン微粒子の具体例としては、例えば、日本アエロジル社製の市販品T-805、T-604、テイカ社製の市販品MT-100S、MT-100B、MT-500BS、MT-600、MT-600SS、JA-1、富士チタン社製の市販品TA-300SI、TA-500、TAF-130、TAF-510、TAF-510T、出光興産社製の市販品IT-S、IT-OA、IT-OB、IT-OC等が挙げられる。

【0199】アルミナ微粒子の具体例としては、例えば、日本アエロジル社製の市販品RFY-C、C-604、石原産業社製の市販品TTO-55等が挙げられる。

【0200】外添剤として使用できる有機微粒子としては、数平均一次粒子径が10~2000nm程度の球形の微粒子を挙げることができる。かかる有機微粒子の構成材料としては、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、スチレン-メチルメタクリレート共重合体などを挙げることができる。

【0201】外添剤の添加量としては、トナーに対して20.1~5質量%程度であることが好ましい。

【0202】外添剤を添加するために使用される装置としては、タービュラーミキサー、ヘンシエルミキサー、ナウターミキサー、V型混合機などの種々の公知の混合装置を挙げることができる。

【0203】本発明のトナーの粒径は、個数平均粒径で2~10 μ mであることが好ましく、更に好ましくは3~8 μ mとされる。この粒径は、トナーの製造方法において、凝集剤（塩析剤）の濃度や有機溶媒の添加量、融着時間、重合体の組成によって制御することができる。

【0204】個数平均粒径が2~10 μ mであることにより、定着工程において、飛翔して加熱部材に付着しオフセットを発生させる付着力の大きいトナー微粒子が少なくなり、また、転写効率が高くなってハーフトーンの画質が向上し、細線やドット等の画質が向上する。

【0205】トナーの個数平均粒径は、コールターカウンタータA-II、コールターマルチサイザー、SLAD1100（島津製作所社製：レーザー回折式粒径測定装置）等を用いて測定することができる。

【0206】本発明においては、コールターマルチサイザーを用い、粒度分布を出力するインターフェース（日科機社製）、パーソナルコンピュータを接続して使用した。前記コールターマルチサイザーにおけるアパーチャーとしては、100 μ mのものを用いて、2 μ m以上（例えば2~40 μ m）のトナーの体積分布を測定して粒度分布および平均粒径を算出した。

【0207】本発明のトナーの形状係数は、下記式により示されるものであり、トナー粒子の丸さの度合いを示す。

【0208】

形状係数 = $\left(\frac{\text{最大径}}{2} \right)^2 \times \pi / \text{投影面積}$

ここに、最大径とは、トナー粒子の平面上への投影像を2本の平行線ではさんだとき、その平行線の間隔が最大となる粒子の幅をいう。また、投影面積とは、トナー粒子の平面上への投影像の面積をいう。本発明では、この形状係数は、走査型電子顕微鏡により2000倍にトナー粒子を拡大した写真を撮影し、ついでこの写真に基づいて「SCANNING IMAGE ANALYZER」（日本電子社製）を使用して写真画像の解析を行うことにより測定した。この際、100個のトナー粒子を使用して本発明の形状係数を上記算出式にて測定したものである。

【0209】形状係数が1.0~1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であることが望ましい。

【0210】本発明のトナーとしては、トナー粒子の粒径をD(μ m)とすると、自然対数lnDを横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m1)と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m2)との和(M)が70%以上であるトナーであることが好ましい。

【0211】相対度数(m1)と相対度数(m2)との和(M)が70%以上であることにより、トナー粒子の粒度分布の分散が狭くなるので、当該トナーを画像形成工程に用いることにより選択現象の発生を確実に抑制することができる。

【0212】本発明において、前記の個数基準の粒度分布を示すヒストグラムは、自然対数lnD（D：個々のトナー粒子の粒径）を0.23間隔で複数の階級（0~0.23：0.23~0.46：0.46~0.69：0.69~0.92：0.92~1.15：1.15~1.38：1.38~1.61：1.61~1.84：1.84~2.07：2.07~2.30：2.30~2.53：2.53~2.76・・・）に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムであり、このヒストグラムは、下記の条件に従って、コールターマルチサイザーにより測定されたサンプルの粒径データを、I/Oユニットを介してコンピュータに転送し、当該コンピュータにおいて、粒度分布分析プログラムにより作成されたものである。

【0213】測定条件

1：アパーチャー：100 μ m

2：サンプル調製法：電解液〔ISOTON R-11（コールターサイエンティフィックジャパン社製）〕50~100mlに界面活性剤（中性洗剤）を適量加えて攪拌し、これに測定試料10~20mgを加える。この系を超音波分散機にて1分間分散処理することにより調製する。

【0214】トナー粒子については、形状係数の変動係数が16%以下であり、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であるトナー粒子から構成されるトナーを使用することで、現像性、細線再現性に優れ、安定したクリーニング性を長期にわたって形成することができる。

【0215】さらに本発明者等は、個々のトナー粒子の微小な形状に着目して検討を行った結果、現像装置内部において、トナー粒子の角部分の形状が変化して丸くなり、その部分がブレード摩耗を発生させていることが判明した。この理由については明確ではないが、角部分にはストレスが加わりやすく、この部分のブレード摩耗を促進させると推定した。

【0216】又、摩擦帯電によってトナー粒子に電荷を付与する場合には、特に角部分では電荷が集中しやすくなり、トナー粒子の帯電が不均一になりやすいと推定される。

【0217】即ち、角がないトナー粒子の割合を50個数%以上とすることが好ましい。さらには個数粒度分布における個数変動係数を27%以下に制御されたトナー粒子から構成されるトナーを使用することによっても、現像性、細線再現性に優れ、高画質な画像を長期にわたって形成することができることを見出した。

【0218】さらに、トナーを特定の形状としてその形状を揃えた場合にも、ブレード摩耗が減少し、且つ帯電量分布がシャープとなることが判明した。

【0219】すなわち、形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であり、さらには形状係数の変動係数が16%以下であるトナーを使用することでも、現像性、細線再現性に優れ、高画質な画像を長期にわたって形成することができる。

【0220】尚、本発明のトナーの形状係数の変動係数は下記式から算出される。

$$\text{変動係数}(\%) = (S/K) \times 100$$

式中、Sは100個のトナー粒子の形状係数の標準偏差、Kは形状係数の平均値を示す。

【0221】トナーの個数粒度分布における個数変動係数は下記式から算出される。

$$\text{個数変動係数}(\%) = (S/D_n) \times 100$$

式中、Sは個数粒度分布における標準偏差を示し、 D_n は個数平均粒径(μm)を示す。

【0222】本発明の角がないトナー粒子とは、電荷の集中するような突起またはストレスにより摩耗しやすいような突起を実質的に有しないトナー粒子を言い、具体的には以下のトナー粒子を角がないトナー粒子という。すなわち、図1(a)、(b)、(c)に示すように、トナー粒子の長径をL、 $L/10$ を半径Rとする円で、トナー粒子周囲線に対し1点で内側に接しつつ内側をころがした場合に、全く円がトナーの外側に実質的にはみださない場合を角がないトナー粒子という。実質的には

み出さない場合とは、はみ出す円が存在する突起が1箇所以下をいう。また、トナー粒子の長径とは、トナー粒子の平面上への投影像を2本の平行線ではさんだとき、その平行線の間隔が最大となる粒子の幅をいう。

【0223】角がないトナーの測定は次のようにして行った。まず、走査型電子顕微鏡によりトナー粒子を拡大した写真を撮影し、さらに拡大して15,000倍の写真像を得る。次いでこの写真像について前記の角の有無を測定する。この測定を100個のトナー粒子について行った。

【0224】本発明のトナーは、一成分現像剤でも二成分現像剤として用いてもよい。一成分現像剤として用いる場合は、非磁性一成分現像剤、あるいはトナー中に0.1～0.5 μm 程度の磁性粒子を含有させ磁性一成分現像剤としたものがあげられ、いずれも使用することができる。

【0225】また、キャリアと混合して二成分現像剤として用いることができる。この場合は、キャリアの磁性粒子として、鉄、フェライト、マグネタイト等の金属、それらの金属とアルミニウム、鉛等の金属との合金等の従来から公知の材料を用いることが出来る。特にフェライト粒子が好ましい。上記磁性粒子は、その体積平均粒径としては15～100 μm 、より好ましくは25～80 μm のものがよい。

【0226】キャリアの体積平均粒径の測定は、代表的には湿式分散機を備えたレーザ回折式粒度分布測定装置「ヘロス(HELOS)」(シンパティック(SYMPATEC)社製)により測定することができる。

【0227】キャリアは、磁性粒子が更に樹脂により被覆されているもの、あるいは樹脂中に磁性粒子を分散せたいわゆる樹脂分散型キャリアが好ましい。コーティング用の樹脂組成としては、特に限定は無いが、例えば、オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、エステル系樹脂或いはフッ素含有重合体系樹脂等が用いられる。また、樹脂分散型キャリアを構成するための樹脂としては、特に限定されず公知のものを使用することができ、例えば、スチレン-アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素系樹脂、フェノール樹脂等を使用することができる。

【0228】本発明のトナーは、トナー像が形成された転写材(画像形成支持体、転写紙等ともいう)を、定着装置を構成する加熱ローラーと加圧ローラーとの間に通過させて定着する工程を含む画像形成方法に好適に使用される。

【0229】次に、これに限定されるものではないが、図2に本発明に係わる画像形成装置の一例を示す構成図の例を挙げ、本発明の画像形成方法の説明をする。

【0230】図2において、図示しない原稿読み取り装置にて読み取った情報に基づき、半導体レーザ光源11から露光光が発せられる。これをポリゴンミラー12に

より、図2の紙面と垂直方向に振り分け、画像の歪みを補正するfθレンズ13を介して、感光体面上に照射され静電潜像を作る。感光体14は、あらかじめ帯電器15により一様帯電され、像露光のタイミングにあわせて時計方向に回転を開始している。

【0231】感光体面上の静電潜像は、反転現像条件の下で現像器16により現像され、形成された現像像はタイミングを合わせて搬送されてきた転写体18に転写器17の作用により転写される。さらに感光体14と転写体18は分離器（分離極）19により分離されるが、現像像は転写体18に転写担持されて、定着器40へと導かれ定着される。

【0232】感光体面に残留した未転写のトナー等は、クリーニングブレード方式のクリーニング器21にて清掃され、帯電前露光（PCL）22にて残留電荷を除き、次の画像形成のため再び帯電器15により、一様帯電される。

【0233】尚、転写体Pは代表的には普通紙であるが、現像後の未定着像を転写可能なものなら、特に限定されず、OHP用のPETベース等も無論含まれる。

【0234】又、クリーニングブレード23は、厚さ1～30mm程度のゴム状弾性体を用い、材質としてはウレタンゴムが最も良く用いられる。

【0235】また、本発明の画像形成装置において、感光体と、少なくとも帯電器、像露光器、現像器、転写器、クリーニング器の何れかを一体的に構成したプロセスカートリッジを構成し、画像形成装置本体に着脱自在に取り付けるのも好ましい態様である。

【0236】

【実施例】次に、本発明の効果を具体的に説明する為、実施例にて説明するが、本発明の態様は無論これらに限定されるものではない。

*

	ステアリン酸カルシウム	脂肪酸成分	水分量(%)	遊離脂肪酸(%)
1	ステアリン酸カルシウム1	ステアリン酸	0.9	0.11
2	ステアリン酸カルシウム2	ステアリン酸	0.2	0.12
3	ステアリン酸カルシウム3	ステアリン酸	2.1	0.09
4	ステアリン酸カルシウム4	ステアリン酸	0.9	0.02
5	ステアリン酸カルシウム5	ステアリン酸	1.2	0.6
6	ステアリン酸カルシウム6	ステアリン酸：パルミチン酸=70：30	0.8	0.21

【0242】無機／有機複合粒子の製造例

平均粒子径1.0μmのスチレン-アクリル有機微粒子（電気抵抗 $6.6 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ ）100gに対して、一次粒子径が30nmの表面を酸化スズ処理した酸化チタン粒子商品名ET-300W（石原産業社製）を40g添加しタービュラミキサにて混合した。ついで、粉碎機を改造したハイブリダイザ（奈良機械製作所社製）にて周速100m/secの条件で3分間処理して有機微粒子表面に酸化チタンが固着された無機／有機複合微粒子を作製した。これを「無機／有機複合微粒子1」とする。

*【0237】ステアリン酸カルシウムの製造例

ステアリン酸カルシウム1～5

固形分濃度12.6質量%、BET比表面積10m²/gの石灰乳スラリーを準備した。この石灰乳スラリーを、ダイノミル（シンマーエンタープライゼス社製：KDL-pilot型）で湿式磨砕し、BET比表面積が20m²/g、沈降体積80ml/60分の石灰乳スラリーとした。この石灰乳スラリーを固形分濃度40%になるように脱水した。

【0238】一方、容量3リットルのニーダー中に100℃に加熱溶融したステアリン酸（中和価197）570gを用意し、この溶融したステアリン酸に準備した固形分濃度40%の石灰乳222gと水97.6gを添加した。この配合割合は、換算すると、高級脂肪酸/Ca(OH)₂/水（モル比）=2/1.2/12.8である。この状態で5～30分間混合し、ステアリン酸と水酸化カルシウムの反応を終了させた。

【0239】反応終了物を100℃で減圧乾燥し、カルシウム石鹸を得た。得られたカルシウム石鹸をIR分析したところ、1700cm⁻¹のカルボキシル基のピークが、1600cm⁻¹のカルボキシレートにピークに変化しており、ステアリン酸カルシウムが形成されていることが確認された。反応時間と減圧乾燥時間を変えて、表1に示すステアリン酸カルシウム1～5を得た。

【0240】ステアリン酸カルシウム6

ステアリン酸カルシウムの1～5の製造において、ステアリン酸570gの代わりにステアリン酸399gとパルミチン酸171gとした以外は同様にして表1に示すステアリン酸カルシウム6を得た。

【0241】

【表1】

【0243】無機／有機複合微粒子1の電気抵抗は4.8×10⁸Ω・cmであった。

トナー用樹脂粒子の製造例

（ラテックス：1HML）

（1）核粒子の調製（第1段重合）

攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を取り付けた5000mlのセパラブルフラスコに、アニオン系界面活性剤（ドデシルスルホン酸ナトリウム：SDS）7.08gをイオン交換水3010gに溶解させた界面活性剤溶液（水系媒体）を仕込み、窒素気流下2300rpmの攪拌速度で攪拌しながら、内温を80℃に昇

温させた。

【0244】この界面活性剤溶液に、重合開始剤（過硫酸カリウム：KPS）9.2gをイオン交換水200gに溶解させた開始剤溶液を添加し、温度を75℃とした後、スチレン70.1g、n-ブチルアクリレート19.9g、メタクリル酸10.9gからなる単量体混合液を1時間かけて滴下し、この系を75℃にて2時間にわたり加熱、攪拌することにより重合（第1段重合）を行い、ラテックス（高分子量樹脂からなる樹脂粒子の分散液）を調製した。これを「ラテックス（1H）」とする。

【0245】（2）中間層の形成（第2段重合）
攪拌装置を取り付けたフラスコ内において、スチレン105.6g、n-ブチルアクリレート30.0g、メタクリル酸6.4g、n-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル5.6gからなる単量体混合液に、前記式19）で表される化合物（以下、「例示化合物（19）」という）72.0gを添加し、80℃に加熱し溶解させて単量体溶液を調製した。

【0246】一方、アニオン系界面活性剤（SDS）1.6gをイオン交換水2700mlに溶解させた界面活性剤溶液を80℃に加熱し、この界面活性剤溶液に、核粒子の分散液である前記ラテックス（1H）を固形分換算で28g添加した後、循環経路を有する機械式分散機「クレアミックス（CLEARMIX）」（エム・テクニク社製）により、前記例示化合物（19）の単量体溶液を混合分散させ、均一な分散粒子径（284nm）を有する乳化粒子（油滴）を含む分散液（乳化液）を調製した。

【0247】次いで、この分散液（乳化液）に、重合開始剤（KPS）5.1gをイオン交換水240mlに溶解させた開始剤溶液と、イオン交換水750mlとを添加し、この系を80℃にて3時間にわたり加熱攪拌することにより重合（第2段重合）を行い、ラテックス（高分子量樹脂からなる樹脂粒子の表面が中間分子量樹脂により被覆された構造の複合樹脂粒子の分散液）を得た。これを「ラテックス（1HM）」とする。

【0248】（3）外層の形成（第3段重合）
上記のようにして得られたラテックス（1HM）に、重合開始剤（KPS）7.4gをイオン交換水200mlに溶解させた開始剤溶液を添加し、80℃の温度条件下に、スチレン300g、n-ブチルアクリレート95g、メタクリル酸15.3g、n-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル10.4gからなる単量体混合液を1時間かけて滴下した。滴下終了後、2時間にわたり加熱攪拌することにより重合（第3段重合）を行った後、28℃まで冷却しラテックス（高分子量樹脂からなる中心部と、中間分子量樹脂からなる中間層と、低分子量樹脂からなる外層とを有し、前記中間層に例示化合物（19）が含有されている複合樹脂粒子の分散液）

を得た。このラテックスを「ラテックス（1HML）」とする。

【0249】このラテックス（1HML）を構成する複合樹脂粒子は、138,000、80,000および13,000にピーク分子量を有するものであり、また、この複合樹脂粒子の個数平均粒径は102nmであった。

【0250】〔複合樹脂粒子の調製例2〕

（1）核粒子の調製（第1段重合）：攪拌装置を取り付けたフラスコ内において、スチレン105.6g、n-ブチルアクリレート30.0g、メタクリル酸6.4gからなる単量体混合液に、前記式16）で表される化合物「例示化合物（16）」と記す72.0gを添加し、80℃に加熱し溶解させて単量体溶液を調製した。

【0251】一方、アニオン系界面活性剤（SDS）1.6gをイオン交換水2700mlに溶解させた界面活性剤溶液を80℃に加熱し、この界面活性剤溶液に、循環経路を有する機械式分散機「クレアミックス（CLEARMIX）」（エム・テクニク社製）により、前記例示化合物（16）の単量体溶液を混合分散させ、均一な分散粒子径（268nm）を有する乳化粒子（油滴）を含む分散液（乳化液）を調製した。

【0252】次いで、この分散液（乳化液）に、重合開始剤（KPS）5.1gをイオン交換水240mlに溶解させた開始剤溶液と、イオン交換水750mlとを添加し、この系を80℃にて3時間にわたり加熱攪拌することにより重合（第1段重合）を行い、ラテックス（高分子量樹脂からなる樹脂粒子の分散液）を調製した。これを「ラテックス（2H）」とする。

【0253】（2）外層の形成（第2段重合）：上記のようにして得られたラテックス（2H）に、重合開始剤（KPS）14.8gをイオン交換水400mlに溶解させた開始剤溶液を添加し、80℃の温度条件下に、スチレン600g、n-ブチルアクリレート190g、メタクリル酸30.0g、n-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル20.8gからなる単量体混合液を1時間かけて滴下した。滴下終了後、2時間にわたり加熱攪拌することにより重合（第2段重合）を行った後、28℃まで冷却しラテックス（高分子量樹脂からなる中心部と、低分子量樹脂からなる外層とを有し、前記中心部に例示化合物（16）が含有されている複合樹脂粒子の分散液）を得た。このラテックスを「ラテックス（2HL）」とする。

【0254】このラテックス（2HL）を構成する複合樹脂粒子は、168,000および11,000にピーク分子量を有するものであり、また、この複合樹脂粒子の重量平均粒径は126nmであった。

【0255】〔着色粒子の製造例1～4〕n-ドデシル硫酸ナトリウム59.0gをイオン交換水1600mlに攪拌溶解した。この溶液を攪拌しながら、カーボン

ラック「リーガル330」（キャボット社製）420.0gを徐々に添加し、次いで、「クレアミックス」（エム・テック社製）を用いて分散処理することにより、着色剤粒子の分散液（以下、「着色剤分散液」という）を調製した。この着色剤分散液における着色剤粒子の粒子径を、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」（大塚電子社製）を用いて測定したところ、重量平均粒子径で98nmであった。

【0256】複合樹脂粒子の調製例1で得られたラテックス（1HML）420.7g（固形分換算）と、イオン交換水900gと、着色剤分散液166gとを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置、粒径および形状のモニタリング装置を取り付けた反応容器に入れ攪拌した。内温を30℃に調整した後、この溶液に5モル／リットルの水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを11.0に調整した。

【0257】次いで、塩化マグネシウム6水和物12.1gをイオン交換水1000mlに溶解した水溶液を、攪拌下、30℃にて10分間かけて添加した。3分間放置した後昇温を開始し、この系を6～10分間かけて90±3℃まで昇温した（昇温速度＝10℃／分）。その状態で、「コールターカウンターTA-II」にて会合粒子の粒径を測定し、体積平均粒径が5.5μmになった時点で、塩化ナトリウム80.4gをイオン交換水1*

*000mlに溶解した水溶液を添加して粒子成長を停止させ、さらに、熟成処理として液温度85±2℃にて0.5～15時間にわたり加熱攪拌することにより融着を継続させた。その後、8℃／分の条件で30℃まで冷却し、塩酸を添加してpHを2.0に調整し、攪拌を停止した。生成した会合粒子をヌッチェを用いて濾過し、イオン交換水で繰り返し洗浄し、その後、フラッシュジェットドライヤーを用いて吸気温度60℃にて乾燥させ、ついで流動層乾燥機を用いて60℃の温度で乾燥させ、離型剤として例示化合物（19）を含有する着色粒子を得た。前記塩析／融着段階および形状制御工程のモニタリングにおいて、攪拌回転数、および加熱時間を制御することにより、形状および形状係数の変動係数を制御し、粒径および粒度分布の変動係数を任意に調整して、表2に示す形状特性および粒度分布特性からなる着色粒子1～4を得た。

【0258】〔着色粒子の製造例5～8〕ラテックス（1HML）に代えて、複合樹脂粒子の調製例2で得られたラテックス（2HML）420.7g（固形分換算）を使用し、熟成処理時間を変更したこと以外は着色粒子製造例1～4と同様にして、表2に示す形状特性および粒度分布特性からなる着色粒子5～8を得た。

【0259】

【表2】

着色粒子番号	個数平均粒径 (μm)	形状係数 1.0～1.6 の割合(%)	形状係数 1.2～1.6 の割合(%)	形状係数の 変動係数(%)	角がない トナー粒子 の割合(%)	個数分布の 変動係数(%)	n1とn2との 和M(%)
着色粒子1	5.8	74.1	65.8	15.8	61	24.2	70.8
着色粒子2	5.4	68.4	65.4	15.4	52	24.5	65.5
着色粒子3	5.8	70.4	65.1	15.2	48	26.4	64.8
着色粒子4	5.8	67.2	60.6	15.5	45	26.7	54.2
着色粒子5	5.7	63.5	58.1	15.7	46	26.4	67.4
着色粒子6	5.8	64.4	59.1	19.4	57	25.8	67.5
着色粒子7	5.7	68.1	67.8	14.8	44	30.1	64.5
着色粒子8	5.7	46.5	42.8	30.5	39	32.5	38.6

【0260】以上のようにして得られた着色粒子1～8の各々に、疎水性シリカ（数平均一次粒子径＝10nm、疎水化度＝63）を1.0質量％となる割合で添加するとともに、疎水性酸化チタン（数平均一次粒子径＝25nm、疎水化度＝60）を0.8質量％となる割合でそれぞれ添加し、ヘンシェルミキサーにより混合した。

【0261】さらに、表3に示すステアリン酸カルシウム0.01質量％、無機／有機複合微粒子あるいは、チタン酸ストロンチウムをそれぞれ1質量％添加し、ヘン

シェルミキサーにより混合し、トナー1～12を作製した。

【0262】なお、ステアリン酸カルシウムを添加しないトナーを比較用トナー1とする。さらに、比較用として、ステアリン酸亜鉛（日本油脂社製：ジंकステアレートD）を添加したものを比較用トナー2とする。

【0263】なお、これらの着色粒子について、外部添加剤の添加によっては、その形状および粒径は変化しない。

【0264】

【表3】

	脂肪酸金属塩	研磨剤	着色粒子
トナー1	ステアリン酸カルシウム1	無機／有機複合微粒子1	1
トナー2	ステアリン酸カルシウム2	無機／有機複合微粒子1	1
トナー3	ステアリン酸カルシウム3	無機／有機複合微粒子1	1
トナー4	ステアリン酸カルシウム4	無機／有機複合微粒子1	1
トナー5	ステアリン酸カルシウム5	無機／有機複合微粒子1	1
トナー6	ステアリン酸カルシウム6	無機／有機複合微粒子1	1
トナー7	ステアリン酸カルシウム1	チタン酸ストロンチウム	1
トナー8	ステアリン酸カルシウム1	なし	1
トナー9	ステアリン酸カルシウム1	無機／有機複合微粒子1	2
トナー7	ステアリン酸カルシウム1	無機／有機複合微粒子1	3
トナー8	ステアリン酸カルシウム1	無機／有機複合微粒子1	4
トナー9	ステアリン酸カルシウム1	無機／有機複合微粒子1	5
トナー10	ステアリン酸カルシウム1	無機／有機複合微粒子1	6
トナー11	ステアリン酸カルシウム1	無機／有機複合微粒子1	7
トナー12	ステアリン酸カルシウム1	無機／有機複合微粒子1	8
比較用トナー1	なし	無機／有機複合微粒子1	1
比較用トナー2	ステアリン酸亜鉛	無機／有機複合微粒子1	1

【0265】キャリアの作製

フェライト芯材粒子の製造

MnOを22mol%、Fe₂O₃を78mol%を、湿 20
式ボールミルで2時間粉碎、混合し乾燥させた後に、9
00℃で2時間保持することにより仮焼成し、これをボ
ールミルで3時間粉碎しスラリー化した。分散剤及びバ
インダーを添加し、スプレードライヤーにより造粒、乾
燥し、その後1200℃、3時間本焼成を行い、平均グ
レイン径5.2μm、抵抗4.3×10⁸のフェライト
芯材粒子を得た。

【0266】樹脂被覆

まず、界面活性剤として炭素数12のアルキル基を有す
るベンゼンスルホン酸ナトリウムを用いた水溶液媒体中 30
の濃度を0.3質量%とした乳化重合法により、シクロ
ヘキシルメタクリレート／メチルメタクリレート（共重
合比5／5）の共重合体を合成し、体積平均一次粒径
0.1μm、重量平均分子量（Mw）200,000、
数平均分子量（Mn）91,000、Mw／Mn＝2、
軟化点温度（T_{sp}）230℃及びガラス転移温度
（T_g）110℃樹脂微粒子を得た。なお、前記樹脂微
粒子は、乳化状態において、水と共沸し、残存モノマ
ー量を510ppmとした。

【0267】次に、フェライト芯材粒子100質量部 40
と、前記樹脂微粒子2質量部とを、攪拌羽根付き高速攪
拌混合機に投入し、120℃で30分間攪拌混合して、
機械的衝撃力の作用を使用して体積平均粒径61μmの
樹脂被覆キャリアを得た。

【0268】現像剤の製造

外部添加剤が添加された着色粒子（トナー）の各々と、
キャリアとを混合し、トナー濃度が6質量%の現像剤を
調製した。これらの現像剤を、着色粒子1～12、比較
用着色粒子1～2に対応して、現像剤1～12、比較用
現像剤1～2とする。

【0269】感光体の製造

ポリアミド樹脂アミランCM-8000（東レ社製）3
0gをメタノール900ml、1-ブタノール100ml
の混合溶媒中に投入し50℃で加熱溶解した。この液
を外径60mm、長さ360mmの円筒状アルミニウム
導電性支持体上に塗布し、0.5μm厚の中間層を形成
した。

【0270】次に、シリコン樹脂KR-5240（信
越化学社製）10gを酢酸t-ブチル1000mlに溶
解し、これにY-TiOPc（特開昭64-17066
号記載、図1）10gを混入しサンドミルを用いて20
時間分散し、電荷発生層塗工液を得た。この液を用い
て、前記中間層上に塗布し、0.3μm厚の電荷発生層
を形成した。

【0271】次に、CTM（T-1：N-（4-メチル
フェニル）-N-〔4-（β-フェニルスチリル）フェ
ニル〕-p-トルイジン）150gと粘度平均分子量2
万のポリカーボネート樹脂ユーピロンZ-200（三菱
ガス化学社製）200gを1、2-ジクロロエタン10
00mlに溶解し、電荷輸送層塗工液を得た。この液を
用いて、前記電荷発生層上に円形スライドホッパーにて
塗布を行った後、100℃で1時間乾燥し、22μm厚
の電荷輸送層を形成した。このようにして中間層、電荷
発生層、電荷輸送層からなる感光体（P1）を得た。つ
いで、感光体（P1）の表面に、CTM（T-1）30
gと粘度平均分子量8万のポリカーボネート樹脂ユー
ピロンZ-800（三菱ガス化学社製）ポリカーボネート
樹脂50gを1、2-ジクロロエタン1000mlに溶
解した塗工液を用いて、前記電荷輸送層上に円形スライ
ドホッパーにて塗布を行った後、100℃で1時間乾燥
し、5μm厚のオーバーコート層を形成し、感光体（P
2）を得た。

50 【0272】実施例1～12および比較例1及び2

現像剤1～12、比較用現像剤1、2を用い、市販のデジタル複写機コニカ社製Siti os K o n i c a 7 0 3 0 に感光体(P2)を搭載した改造機を用い、高温高湿環境下(温度33℃、相対湿度80%)において、画素率が15%の画像を連続して30万枚形成する実写テストを行うことにより、ブレード摩耗量、スリ抜け、画像ボケ、画像濃度の環境依存性について評価した。

【0273】尚、上記現像剤Noに対応させて、実施例1～12および比較例1及び2とした。

【0274】ブレード摩耗量

10万枚印字後、クリーニングブレードをクリーニング装置より取り外し、レーザー顕微鏡で摩耗により消失した部分を測長した。減耗量10μm以内であれば、問題ないレベルである。

【0275】スリ抜け

画像白地部にクリーニング装置から感光体上にトナーがスリ抜け、画像汚れとして検知された枚数で評価した。

【0276】画像ボケ

画像全面に文字サイズ5ポイントの文字画像を形成し、局所的に画像がボケる、もしくはトナーが画像周辺に滲む部分が検知されるまでの枚数にて評価した。

【0277】画像濃度の環境依存性

マクベス反射濃度計にてソリッド画像部の最高画像濃度を測定した。高温高湿環境(33℃ 80%RH)と低温低湿環境(10℃ 20%RH)の画像濃度の差が0.05未満を「◎」、0.05～0.1を「○」、0.1以上を「×」とした。

【0278】結果を表4に示す。

【0279】

【表4】

	ブレード摩耗	スリ抜け	画像ボケ	画像濃度の環境差
実施例1	2.1μm	30万枚迄なし	30万枚迄なし	◎
実施例2	4.1μm	25万枚で発生	30万枚迄なし	○
実施例3	4.3μm	25万枚で発生	30万枚迄なし	○
実施例4	4.2μm	25万枚で発生	30万枚迄なし	○
実施例5	4.2μm	25万枚で発生	30万枚迄なし	○
実施例6	6.3μm	22万枚で発生	30万枚迄なし	○
実施例7	6.4μm	22万枚で発生	25万枚で発生	◎
実施例8	6.3μm	18万枚で発生	22万枚で発生	◎
実施例9	4.2μm	25万枚で発生	30万枚迄なし	◎
実施例7	4.1μm	25万枚で発生	30万枚迄なし	◎
実施例8	4.2μm	25万枚で発生	30万枚迄なし	◎
実施例9	6.0μm	22万枚で発生	30万枚迄なし	◎
実施例10	6.4μm	22万枚で発生	30万枚迄なし	◎
実施例11	6.2μm	22万枚で発生	30万枚迄なし	◎
実施例12	6.3μm	22万枚で発生	30万枚迄なし	◎
比較例1	21μm	2万枚で発生	2万枚で発生	×
比較例2	16μm	6万枚で発生	6万枚で発生	×

【0280】本発明内の実施例1～12は何れの特性も問題がないが、本発明外の比較例1又は2は何れの特性も問題があることがわかる。

【0281】

【発明の効果】本発明により、繰り返し使用時における感光体自体及びそれに作用する静電潜像現像用トナーやクリーニング装置の耐久性を上げる方法を提供することが出来る。より具体的にはクリーニングブレードの摩
40 耗、クリーニング時の感光体面でのトナーすり抜け或いはトナー固着による画像ボケ等を無くし、使用時の温湿度環境による画像濃度の変動を無くした静電潜像現像用トナーとその製造方法及びそれを用いた画像形成方法或

いは画像形成装置を提供することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】角がないトナー粒子を説明する図。

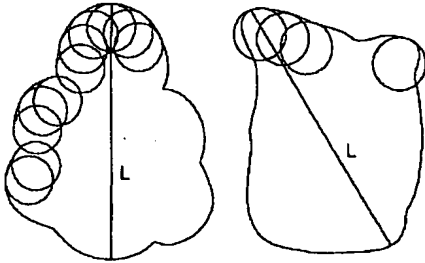
【図2】画像形成装置の構成図。

【符号の説明】

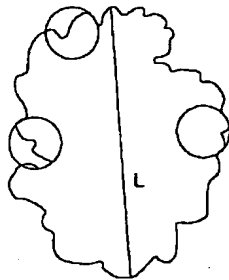
- 14 感光体
- 15 帯電器
- 16 現像器
- 17 転写器
- 18 転写体
- 40 定着器

【図1】

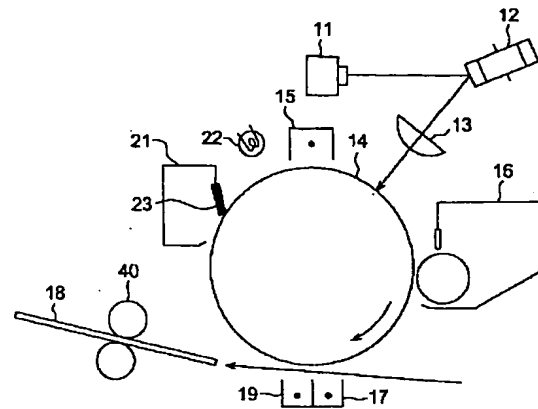
(a) 角がないトナー粒子 (b) 角があるトナー粒子



(c) 角があるトナー粒子



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

G 0 3 G 9/08

識別記号

3 7 4

F I

G 0 3 G 9/08

テーマコード (参考)

3 8 1

3 2 1

(72) 発明者 小林 義彰

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 田所 肇

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 森田 英明

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

Fターム (参考) 2H005 AA08 AA15 AB03 CA30 EA05

EA06 EA10

2H068 AA03 AA13 BB25 BB52